

## 铅基复合钙钛矿型弛豫铁电单晶的生长基元与生长机理 II. 成分、结构起伏与同型生长基元的分异和组装

许桂生<sup>a,b\*</sup> 罗豪甦<sup>a</sup> 仲维卓<sup>a</sup> 殷之文<sup>a</sup> 刘克<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>中国科学院无机功能材料开放实验室 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 201800)

(<sup>b</sup>湘潭工学院 湘潭 411201)

**摘要** 铅基复合钙钛矿型弛豫铁电单晶体 PMNT, PZNT 的生长基元为多种  $[BO_6]$  配位八面体. 这些同型生长基元受本身稳定性的制约而在熔体中存在的几率不同. 相对于  $[MgO_6]^{10-}$ ,  $[ZnO_6]^{10-}$  八面体基元来说,  $[NbO_6]^{7-}$ ,  $[TiO_6]^{8-}$  是更为有利的八面体基元. 在基元组装过程中, 各种  $[BO_6]$  八面体基元在稳定性、尺寸大小与电价上的分异致使生长界面对基元有一定的选择性, 从而造成了晶体生长时成分与结构的短程起伏, 并为有序畴及其它化学缺陷团簇的形成提供了条件. 当加入掺质  $PbTiO_3$  时, 由于  $[TiO_6]^{8-}$  与  $[NbO_6]^{7-}$  两种基元在组装时的类聚性及  $[TiO_6]^{8-}$  对晶体稳定性的贡献, 晶体的微区成分与结构得以调制, 焦绿石相得以抑制, 这构成了用 Bridgman 法能直接从熔体中生长出纯钙钛矿相 PMNT 单晶的基础. 而  $[MgO_6]^{10-}$  与  $[ZnO_6]^{10-}$  八面体基元的差异致使 PMNT, PZNT 两单晶的生长难度有别, 这在选择合适的生长方法时需加以考虑.

**关键词** 弛豫铁电体, PMNT, 生长基元, 成分起伏, 化学缺陷团簇

## Growth Units and Growth Mechanism of Lead – Based Complex Perovskite Relaxor Ferroelectric Single Crystals

### II. Splitting and Assembling of the Same Type of Growth Units Related to the Fluctuation in Composition and Structure

XU Gui – Sheng<sup>a,b\*</sup> LUO Hao – Su<sup>a</sup> ZHONG Wei – Zhuo<sup>a</sup> YIN Zhi – Wen<sup>a</sup> Liu Ke<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>Laboratory of Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800)

(<sup>b</sup>Xiangtan Polytechnic University, Xiangtan, 411201)

**Abstract** This paper discusses the relation between the splitting and assembling of the same type growth units and the fluctuation in composition and structure in relaxor ferroelectric single crystals PMNT and PZNT, which belong to lead – based complex perovskite structures. Their growth units are considered as coordination octahedra  $[BO_6]$ . Depending on their stability, different  $[BO_6]$  growth units in the melt may have different probability to exist.  $[NbO_6]^{7-}$  and  $[TiO_6]^{8-}$  are more stable or more favorable octahedral units than  $[MgO_6]^{10-}$  and  $[ZnO_6]^{10-}$ . Various  $[BO_6]$  units exhibit remarkable difference in stability, ion size and ion electrovalence. Therefore, the growth interfaces with electric charges would make a choice among those  $[BO_6]$  growth units, resulting in the short range of fluctuation in composition and structure at the stage of crystal

\* E – mail: gshxu@hotmail.com. 第 I 报见化学学报, 2000, 58(2), 172.

收稿日期: 1999 – 03 – 24, 修回日期: 1999 – 07 – 26, 定稿日期: 1999 – 10 – 04, 国家自然科学基金 (59995520) 重大项目, 中国科学院重大项目与上海市重点项目资助

(Received March 24, 1999. Revised July 26, 1999. Accepted October 4, 1999)

growth and preparing for the subsequent formation of ordered domains and other chemical defect clusters. Adding the dopant  $\text{PbTiO}_3$  to solid solution could adjust the composition and structure of micro - regions and suppress the formation of pyrochlore, which could contribute to the resemblance between the octahedral units  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  and  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  and the stability effect of  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  in crystal structures. This become an important basis for using the modified Bridgman technique to grow pure perovskite PMNT single crystals directly from melt. The evident distinction in growth difficulty between PMNT and PZNT crystals is attributed to the differences between the growth units  $[\text{MgO}_6]^{10-}$  and  $[\text{ZnO}_6]^{10-}$ . The stability of growth units or structure ones should be taken into consideration when choosing the growth methods.

**Keywords** relaxor ferroelectrics, PMNT, growth units, composition fluctuation, chemical defect clusters

在研究铅基复合钙钛矿型弛豫铁电单晶  $\text{Pb} \cdot (\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  (简称 PMNT),  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  (简称 PZNT) 的生长机理方面, 笔者利用负离子配位多面体生长基元理论模型, 从生长基元的组装和拆分过程入手, 对 Bridgman 法生长的 (PMNT) 单晶的形貌、生长习性、负晶结构与负形构造等已作出了较合理的解释<sup>[1]</sup>. 另一方面, 由于成分涨落与结构起伏是这类弛豫铁电单晶的典型特征之一, 故造成这些起伏 (或缺陷) 的原因也是一个非常值得探讨的问题. 我们认为对该问题的研究应一直追溯到晶体生长时期, 即生长基元的组装过程与组装方式对晶体的短程成分与结构起伏的影响.

PMN 晶体中含有多种由于成分与结构起伏引起的缺陷结构, 包括离子空位、有序微区与其它化学缺陷团簇<sup>[2]</sup>. 与制备 PMNT, PZNT 陶瓷的情形相似, 在生长相应的 PZNT, PMNT 晶体时, 往往伴生一种对晶体的介电与压电性能非常有害的焦绿石相<sup>[3]</sup>. 为了调控晶体结构, 抑制焦绿石相的形成, 以稳定和优化晶体的铁电性能, 必须弄清这些缺陷结构及焦绿石相的形成机理. 但目前这方面的研究不多, 从晶体生长角度去研究的更少. 本文尝试利用负离子配位多面体生长基元理论模型, 从晶体生长角度来探讨

这些缺陷结构及第二相的形成机理. 对于掺质  $\text{PbTiO}_3$  在晶体生长过程中抑制焦绿石相的形成和减轻生长难度等作用, 从晶体生长机理上也可以获得较好的解释.

## 1 实验

以改进的 Bridgman 法进行单晶生长, 晶体的成分为  $0.76\text{PMN} - 0.24\text{PT}$  至  $0.65\text{PMN} - 0.35\text{PT}$ . 用 X 射线单晶定向仪, 结合 XRD 确定晶片方向; 用退火炉在  $\text{PbO}$  气氛下对 PMNT 单晶进行退火处理. 热处理温度为  $1000^\circ\text{C}$ , 热处理时间为  $6 \sim 7\text{d}$ . 用差热分析 (DTA)、热失重分析 (TG) 方法测试 PMNT 晶体的热力学稳定性; 用透射电镜 (TEM) 观察晶体  $[110]$  晶带的  $\{110\}$  晶片或粉末的选区电子衍射像及高分辨晶格像.

## 2 晶体结构与晶体生长基元

从结晶化学角度来看, 钙钛矿结构的基本结构单元为  $[\text{BO}_6]$  八面体<sup>[1]</sup>. 受 B 位离子的类型、半径与

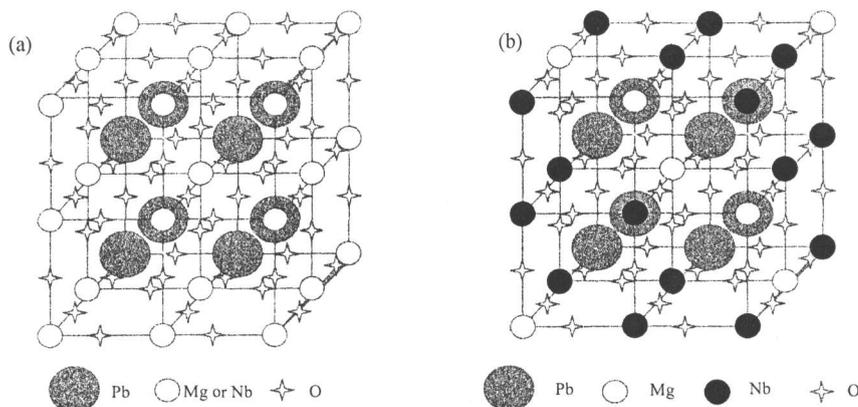


图 1 PMN 晶体的无序结构 (a) 与短程有序结构 (b)

电价的影响,  $[\text{MgO}_6]^{10-}$ ,  $[\text{NbO}_6]^{7-}$ ,  $[\text{ZnO}_6]^{10-}$  与  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  的大小与电价将出现不等. 各类 B 位离子在晶体中的分布存在短程有序<sup>[4-7]</sup>(图 1), 有序度随晶体掺杂与晶体生长(包括热处理)条件而变化.

由 PMNT 的熔体结构与晶体结构之间的相似性<sup>[1]</sup>, 可推断 PMNT 熔体中可能含有以  $[\text{MgO}_6]^{10-}$ ,  $[\text{NbO}_6]^{7-}$ ,  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  八面体或  $[\text{PbO}_{12}]^{22-}$  多面体为基本单元的负离子配位多面体生长基元. 但这些生长基元又有所区别. 可以从正离子与氧离子的静电键合强度来简单地推断各生长基元在熔体中存在的可能性(几率)的相对大小.

第二 Pauling 规则将正离子至每一配位负离子的静电键合强度  $S$  定义为

$$S = \frac{w}{\nu}$$

$w$  为正离子的电价(其荷电量为  $w_e$ ),  $\nu$  为配位数. 由于  $\nu$  与正、负离子的键长有关, 故  $S$  为正离子在负离子处诱导的正电位的量度. PMNT, PZNT 的 A—O, B—O 键的计算结果如表 1 所示. 由此可见, 两晶体中以 Nb—O, Ti—O 键为最强, Mg—O, Zn—O 键其次, Pb—O 键最弱. 在这些晶体的高温熔体中, 正、负离子在热运动中不断地发生碰撞, 虽然正、负离子的组合是动态的, 由于正离子与氧离子的键力因正离子的种类而不同, 故它们结合在一起的统计时间会有差别. 对 PMNT, PZNT 晶体而言, 熔体中的有利生长基元主要是  $[\text{NbO}_6]^{7-}$ ,  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  配位八面体, 其次是  $[\text{MgO}_6]^{10-}$  或  $[\text{ZnO}_6]^{10-}$ , 而  $[\text{PbO}_{12}]^{22-}$  则难以有利生长基元形式存在. 从钙钛矿结构的  $\text{BaTiO}_3$  晶体的生长基元稳定能的计算<sup>[8]</sup>可知, 单个  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  八面体比以顶角相连构成的聚合体要稳定.

表 1 PMNT, PZNT 晶体的有关结晶化学参数

离子	离子半径/nm	与氧的电负性差	容忍因子 $t$	离子键强 $S$	氧化物熔点/ $^{\circ}\text{C}$
$\text{Pb}^{2+}$	0.120	1.60		0.167	886(PbO)
$\text{Ti}^{4+}$	0.068	2.00	0.88	0.667	1830( $\text{TiO}_2$ )
$\text{Nb}^{5+}$	0.070	1.90	0.88	0.833	1485( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )
$\text{Mg}^{2+}$	0.065	2.30	0.90	0.333	2830(MgO)
$\text{Zn}^{2+}$	0.074	1.90	0.86	0.333	1980(ZnO)
$\text{O}^{2-}$	0.14				

PMNT 或 PZNT 溶液或熔体中各  $[\text{BO}_6]$  生长基元的比例不仅受材料配比的影响, 而且受基元形成难易程度的影响. 另一方面, 由于各氧化物熔点相差巨大(表 1), 在生长温度下, 各  $[\text{BO}_6]$  八面体生长基元的扩散速率还可能受其相应氧化物熔点的影响. 这些因素共同决定了晶体生长某时刻液相中实际存在的各  $[\text{BO}_6]$  基元的浓度比. 在晶体生长过程中,

这些基元的浓度比实际上处于变化之中, 它们最终将对晶体的成分发生影响. 依据负离子配位多面体生长基元理论模型, 通过同型  $[\text{BO}_6]$  八面体生长基元的分异与组装过程的研究, 可以解释晶体中微区的成分与结构起伏、晶体的热稳定性以及掺质  $\text{PbTiO}_3$  在晶体生长中的作用.

### 3 晶体缺陷结构与生长基元组装

#### 3.1 PMN 的化学缺陷团簇

PMN 晶体是一种成分涨落、长程结构无序的弛豫铁电体. B 位离子  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  存在短程有序排列或短程有序结构. B 位离子的有序排列方式可有多种, 而有序排列微区的电荷一般不平衡, 晶体中存在电荷补偿的配套微结构区, 因此存在多种类型的化学缺陷团簇. Bursill 等<sup>[2]</sup> 根据高分辨率透射电镜(HRTEM)明暗场图像、Madelung 静电能计算、Monte Carlo 模拟及次邻位的 Ising(NNNI)模型的研究结果, 指出 PMN 中含有多种化学缺陷团簇, 它们形成了化学上不均匀的无序结构, 即冻结的结构缺陷(FSD). 这些缺陷团簇为:  $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+} = 1:1$  的富  $\text{Mg}^{2+}$  有序团簇  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\cdot\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3]^{1/2-}$  与富  $\text{Nb}^{5+}$  壁  $[\text{Pb}\cdot(\text{Mg}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3]^{1/4+}$ , 富  $\text{Nb}^{5+}$  团簇  $(\text{PbNbO}_3)^{1+}$  与富  $\text{Mg}^{2+}$  壁  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{3/4}\text{Nb}_{1/4})\text{O}_3]^{1/4-}$  及富  $\text{Mg}^{2+}$  团簇  $(\text{PbMgO}_3)^{2-}$ . 这些化学组构或极性组构以纳米尺度呈现, 构成了微区成分的不均匀性, 并在晶体内部形成复杂的电场与应力场分布. 在这些无规场的作用下, PMN 晶体失去自发的铁电相变<sup>[9]</sup>, 必须施加超过阈值电场  $E_{th}$  的外场, 才能诱导它的铁电相变<sup>[10,11]</sup>. PMN 中有序畴的成分为  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\cdot\text{Nb}_{1/2})]^{1/2-}$ , 其尺寸在室温下为 6nm 左右<sup>[6]</sup> 或 2nm 左右<sup>[7]</sup>. 顾秉林等<sup>[12]</sup> 认为, 虽然有序畴的电价不平衡, 但它们在能量上是有利于晶体结构的稳定的. 张孝文等认为, 复合钙钛矿结构中, 可能存在包括  $1/2\{111\}$ ,  $1/2\{110\}$  与  $1/2\{100\}$  在内的 7 种类型的有序结构<sup>[13]</sup>, 但 XRD 和 HRTEM 都表明, PMN 中实际存在的  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  有序主要是  $1/2\{111\}$  的有序结构<sup>[4-7]</sup>. 至今尚未对 PMN 中的化学缺陷团簇从晶体生长机理方面进行剖析.

#### 3.2 化学缺陷团簇的形成机理

从  $[\text{MgO}_6]^{10-}$ ,  $[\text{NbO}_6]^{7-}$  八面体生长基元向生长界面的叠合过程即八面体基元的组装过程可以揭示 PMN 中化学缺陷团簇的形成机理. 我们认为 PMN 晶体在生长过程中存在的短程成分起伏是存在众多缺

陷团簇的基础.一方面,按照统计分布模型,如果  $Mg^{2+}$ ,  $Nb^{5+}$  在 B 位是统计分布的,则 PMN 的短程化学不均匀性在晶体结晶的高温下就已存在(微观分凝作用),即存在偏离化学计量配比的微区或团簇.另一方面,  $[NbO_6]^{7-}$  八面体基元与  $[MgO_6]^{10-}$  八面体基元在稳定性、尺寸与电价上存在的强分异性会进一步加剧化学不均匀性.由于  $[NbO_6]^{7-}$  八面体基元比  $[MgO_6]^{10-}$  八面体基元相对更易形成,而溶液中,  $Nb^{5+}$  与  $Mg^{2+}$  的平均浓度比又是 2:1,因此在某一生长时期,界面上叠合的  $[NbO_6]^{7-}$  八面体数量会显著多于  $[MgO_6]^{10-}$  八面体,从而形成富  $Nb^{5+}$  的微区;由于这些非化学计量的缺陷结构价态不平衡,固-液生长界面带有一定的电性,从而对不同的  $[BO_6]$  八面体基元有一定的选择性,其结果是各种化学缺陷团簇难以进一步长大.对于一定尺寸的富  $Nb^{5+}$  的微区,其带较高正电性的生长界面便会更多地选择负电性较高的  $[MgO_6]^{10-}$  基元,在富  $Nb^{5+}$  微区的周围形成富  $Mg^{2+}$  的微区.成分接近  $Mg^{2+}:Nb^{5+}=1:1$  的富  $Mg^{2+}$  微区在温度降低时,由于离子可在微区内进行换位而无需跨区迁移,故更易发生无序-有序转化,形成短程有序区(有序畴).Setter 等<sup>[14]</sup>总结了 A(B', B'')O<sub>3</sub> 体系中 B 位离子有序化的五条经验定则:(a) A(B', B'')O<sub>3</sub> 的钙钛矿结构对有序的形成有利;(b) B':B''=1:1,有序畴容易形成;(c) B' 与 B'' 的离子电荷差别越大,越易形成有序排列;(d) B' 与 B'' 的离子半径差别越大,越易于形成有序排列;(e) A 位离子半径越小,越有利于 B 位离子的有序排列.从 PMN 的生长机制可知,上述 b, c, d 三定则正是通过对  $[B'O_6]$ ,  $[B''O_6]$  生长基元的分异及组装的影响,在晶体生长前阶段就为后阶段有序畴的形成创造了条件.

在形成成分接近  $[Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3]^{1/2-}$  的微区时,由于  $[NbO_6]^{7-}$ ,  $[MgO_6]^{10-}$  八面体向扭折面  $\{111\}$  的叠合最为稳定,  $[111]$  方向的生长速度相对较快,两种八面体倾向于沿  $[111]$  进行交替叠合,故  $Mg^{2+}/Nb^{5+}$  比值沿  $[111]$  变化最大,这将有利的在降温时 B 位离子沿  $[111]$  方向的短程有序排列.在形成有序畴的同时,PMN 中的其它富  $Nb^{5+}$  或富  $Mg^{2+}$  的微区在降温过程中也演变为各种化学缺陷团簇.特别是富  $Nb^{5+}$  微区,由于多个  $[NbO_6]^{7-}$  生长基元联结造成电荷过度不平衡而易发生结构转化,由  $[NbO_6]^{7-}$  结构单元转化为  $[NbO_4]^{3-}$  结构单元,而多个这样的微区协同作用可以使晶体部分转化为焦绿石相.

### 3.3 PbTiO<sub>3</sub> 在晶体生长中的作用

PbTiO<sub>3</sub>(简称为 PT)在 PZNT 与 PMNT 单晶生长中所起的作用很大.尽管 PT 的加入引起了单晶成分复杂变化,其益处却是明显的:在性能方面,PT 加入可以提高单晶的居里温度,从而提高了使用温度与抗老化性能;可以调节单晶的有序度与结构,使它们在三方、四方准同型相界附近具有最佳的铁电性能;在晶体生长方面,PT 可使焦绿石相大为降低,提高纯钙钛矿相的产率.Shrout 等认为 PT 的离子晶体属性在提高 PMNT, PZNT 单晶的稳定性方面起了作用<sup>[15]</sup>.但 Ti—O 与 Mg—O, Zn—O 键的电负性相差不大(表 1),因此 PT 的离子键并不比 PZN, PMN 强多少,故将 PMNT, PZNT 的稳定性提高完全归功于 PT 对离子键性的贡献难以令人信服.另一方面,假设各 B 位离子单独与 A 位离子, O 离子组成钙钛矿结构,计算的容忍因子  $t$ (表 1)表明各  $t$  值较大且相当接近,故容忍因子  $t$ (或离子半径)在晶体稳定性上的作用不应当象 Shrout 等<sup>[15]</sup>认为的那样大.

从负离子配位多面体晶体生长基元理论模型来看,我们认为 PT 在 PMNT, PZNT 单晶生长中的主要作用是:  $[TiO_6]^{8-}$  八面体的稀释作用、与  $[NbO_6]^{7-}$  的类聚作用及稳定作用. PT 通过这些作用调节  $[BO_6]$  配位八面体的构成,抑制八面体的转化,从而减少或抑制富  $Nb^{5+}$  的结构团簇与焦绿石相的形成.

3.3.1  $[TiO_6]^{8-}$  八面体的稀释作用 焦绿石相的化学式为  $Pb_3Nb_4O_{13}$ (含少量  $Zn^{2+}$  或  $Mg^{2+}$ )<sup>[16]</sup>, 相对于 ABO<sub>3</sub> 型纯钙钛矿结构,  $Nb^{5+}$  明显偏多,即存在较严重的成分偏析现象.从晶体生长角度看,这种成分偏析缘于  $[NbO_6]^{7-}$  配位八面体局部富集及其正、负离子电荷难以平衡而导致的结构转化,即 Nb—O 配位多面体由八面体退变为四面体,同时出现  $O^{2-}$  离子空位. PbTiO<sub>3</sub> 的加入等于在晶体的生长基元中注入了  $[TiO_6]^{8-}$  八面体,从而改变了  $[BO_6]$  八面体的构成.  $[NbO_6]^{7-}$  八面体在  $[BO_6]$  八面体中的比例下降,因此  $[NbO_6]^{7-}$  八面体局部富集的可能性降低.对于位于各自准同型相界的 PMNT [PT 含量为 0.25 ~ 0.35(摩尔分数)] 与 PZNT [PT 含量为 0.09 ~ 0.10(摩尔分数)],前者含有更多的 PT,因此  $[TiO_6]^{8-}$  的稀释作用更大,PMNT 比 PZNT 也更为稳定.同理,在纯 PMN, PZN 中增加 BaTiO<sub>3</sub> 也利于抑制焦绿石相的形成.

3.3.2  $[TiO_6]^{8-}$  八面体的类聚作用与稳定作用 在 PZNT 单晶中,少量 PT 的加入就能较有效地提高热力学稳定性,减少生长难度.仅用  $[TiO_6]^{8-}$  的稀释作用难以合理解释此现象.  $[TiO_6]^{8-}$  还有一个作用,

即它与 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 的类聚与稳定作用. 前已指出, 同型 $[\text{BO}_6]$ 生长基元间存在分异现象,  $[\text{TiO}_6]^{8-}$ ,  $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 两种八面体生长基元相对容易形成,  $[\text{MgO}_6]^{10-}$ ,  $[\text{ZnO}_6]^{10-}$ 基元相对不易形成. 因此在八面体生长基元向生长界面的叠合或组装过程中,  $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 八面体易与 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 八面体一道就位, 即发生两种八面体的类聚作用, 因此 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 的主要功能是对 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 进行稀释.

受 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 八面体的稀释, 一方面, 在原来富集 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 的区域,  $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 会参与其中形成两种八面体占优势的混合区, 而 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 在与其它 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 八面体及 $\text{Pb}^{2+}$ 联结后, 本身的电价是平衡的, 因而是稳定的.  $\text{Ti}^{4+}$ 离子之间具有强的关联性与交互作用, 从而抑制各个混合区向焦绿石相的转化. 这也是我们能用熔体法直接生长出纯钙钛矿相 PMNT 单晶的一个重要原因. 另一方面, 本身稳定的 $\text{Ti}^{4+}$ 也不易与 $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ 等离子交换位置, 故 $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:1$ 的有序核很难长大, 这就是人们发现<sup>[7]</sup>, PMNT 中的有序畴尺寸随 $\text{PbTiO}_3$ 的增加而减小的原因. 我们用 HRTEM 与选区电子衍射在 0.67PMN - 0.33PT 晶体的 $\{110\}$ 晶片或粉末中均未发现有序微区或超格子微区, 图 2 示出该晶体的选区电子衍射像.

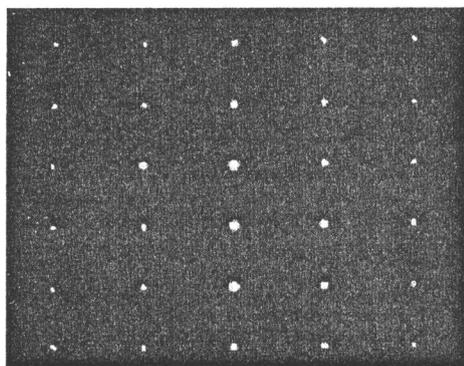


图 2 0.67PMN - 0.33PT 单晶 $\{110\}$ 晶片的选区电子衍射图像

### 3.4 PMN 与 PZN 的晶体化学与热力学稳定性

PMN 比 PZN 相对容易生长, 焦绿石相在生长 PZN 单晶时更易产出. PZN 在 450℃ 开始分解, 900℃ 以上大量分解, 其分解产物为焦绿石相与 $\text{PbO}$ <sup>[16]</sup>. PMN 的热力学稳定性较 PZN 强, 这应归因于两者在晶体化学上的差异. Zn—O 与 Mg—O 键的性质是有区别的.  $\text{Zn}^{2+}$ 离子外层具有 18 个电子结构, 这种特殊的电子构型使它的极化力大增, 因此 Zn—O 键除了离子键性外, 尚有较多的共价键成分, 这使  $\text{Zn}^{2+}$  趋向低配位数.  $\text{Zn}^{2+}$  只有在高压下才能保持高的配

位数(6 配位), 在常压下只以 4 配位为稳定结构(在焦绿石相中).  $\text{Mg}^{2+}$  为惰性气体型离子, 极化力较小, Mg—O 结合的离子键性较纯, 故  $\text{Mg}^{2+}$  为 6 配位的 PMN 的热力学稳定性较  $\text{Zn}^{2+}$  为 6 配位的 PZN 高. 掺入 PT 后, 由于 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 的稳定作用, PMNT 的热力学稳定性将比 PMN 更高.

我们将  $\text{PbTiO}_3$  含量为 24 ~ 35% (摩尔分数) 的 PMNT 单晶置于 1000℃ 下长时间退火, 除发现  $\text{PbO}$  挥发留下的负晶空穴外, 并没有焦绿石相; 而差热分析(DTA)与热重(TG)分析曲线(图 3)表明这些 PMNT 晶体起始显著的分解温度达 1200℃ 左右, 低于此温度时, TG 曲线基本无变化. PMNT, PZNT 在生长难度上的不同对生长方法的选择有较大的影响, 目前尚无用熔体法(不加助熔剂)在常压下直接成功生长 PZNT 单晶的报道.

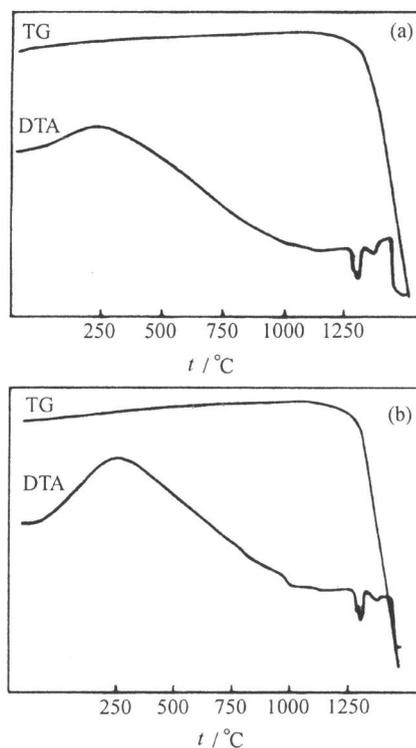


图 3 0.76PMN - 0.24PT(a)与 0.67PMN - 0.33PT(b) 单晶的差热分析(DTA)与热重分析(TG)曲线

## 4 结果与讨论

本文依据负离子配位多面体生长基元理论模型, 研究了铅基复合钙钛矿型弛豫铁电单晶 PMNT, PZNT 的生长基元与成分、结构起伏的关系, 获得以下结论:

(1) PMNT, PZNT 晶体的生长基元为多种 $[\text{BO}_6]$

配位八面体,这些同型生长基元在熔体中存在的几率不同,相对于 $[\text{MgO}_6]^{10-}$ , $[\text{ZnO}_6]^{10-}$ 八面体基元来说, $[\text{NbO}_6]^{7-}$ , $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 是更为有利的八面体基元.

(2)在基元组装过程中,生长界面带有一定的电性,从而对在稳定性、尺寸大小与电价上存在分异的各种 $[\text{BO}_6]$ 八面体基元都有一定的选择性,造成了晶体生长时的成分与结构短程起伏,为有序畴及其它化学缺陷团簇的形成提供了条件.

(3) $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 一方面可以稀释熔体中的其它 $[\text{BO}_6]$ 八面体基元,另一方面又可与 $[\text{NbO}_6]^{7-}$ 基元发生类聚作用,加上 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 对晶体稳定性的贡献,因此加入PT后,晶体的微区成分与结构得到调制,焦绿石相得以抑制,奠定了 Bridgman 法直接从熔体中生长出纯钙钛矿相 PMNT 单晶的基础.

(4)受结晶化学性质的影响, $[\text{MgO}_6]^{10-}$ 与 $[\text{ZnO}_6]^{10-}$ 八面体基元在组装后的热力学稳定性上的差异明显,因此 PMN, PZN 两种单晶的热力学稳定性与生长难度都不同,并对晶体生长方法的选择有较大的影响.

## References

- 1 XU Gui - Sheng, LUO Hao - Su, ZHONG Wei - Zhuo, YIN Zhi - Wen, LIU Ke, *Acta Chimica Sinica*, **2000**, 58(2), 172(in Chinese).
- 2 L. A. Bursill, H. Qian, J. L. Peng, X. D. Fan, *Physics B*, **1995**, 216, 1.
- 3 M. L. Mulvihill, S. E. Park, G. Risch, Z. Li, K. Uchino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, 35, 51.
- 4 E. Husson, M. Chubb, A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, **1988**, 23, 357.
- 5 A. D. Hilton, C. A. Randall, D. J. Barber, T. R. Shrout, *Ferroelectrics*, **1989**, 93, 379.
- 6 A. D. Hilton, D. J. Barber, C. A. Randall, T. R. Shrout, *J. Mat. Sci.*, **1990**, 25, 3561.
- 7 C. Boulesteix, F. Varnier, A. Lebaria, E. Husson, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 108, 141.
- 8 SHI Er - Wei, YUAN Ru - Lin, XIA Chang - Tai, WANG Bu - Guo, ZHONG Wei - Zhuo, *Acta Physica Sinica*, **1997**, 46 ( 1 ), 1 ( in Chinese ).
- 9 V. Westphal, W. Kleemann, M. D. Glinchuk, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 847.
- 10 Z. G. Ye, *Ferroelectrics*, **1996**, 184, 193.
- 11 Z. G. Ye, H. Schmid, *Ferroelectrics*, **1993**, 145, 83.
- 12 WANG Qiang, GU Bing - Lin, ZHANG Xiao - Wen, *Acta Physica Sinica*, **1990**, 39, 325(in Chinese).
- 13 B. L. Gu, J. Ni, X. W. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 70(8), 4224.
- 14 N. Setter, L. E. Cross, *J. Mater. Sci.*, **1980**, 15, 2478.
- 15 T. R. Shrout, A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1987**, 66(4), 704.
- 16 H. M. Jang, S. H. Oh, J. H. Moon, *Am. Ceram. Soc.*, **1992**, 75(1), 82.

(Ed. CHENG Biao)

(ZHENG Guo - Cheng)