

新型弛豫铁电单晶体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 的形貌与缺陷结构^{*}

许桂生^{①②} 罗豪^① 仲维卓^① 殷之文^① 徐海清^①
齐振^① 刘克^①

(^① 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; ^② 湘潭工学院, 湘潭 411201)

摘要 采用改进的 Bridgman 法生长出了尺寸达 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的透明的、压电性能十分优异的弛豫铁电单晶体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 , 其为纯钙钛矿相的三方或四方结构. 这些单晶主要显露 $\{001\}$ 面, 而 $[111]$ 方向的生长速度相对较快. 可以利用负离子配位多面体生长基元理论模型解释 PMNT 单晶的形貌特征与生长习性. 在光学显微镜和 SEM 下观察到了散射颗粒、气泡及负晶结构等宏观缺陷. 在对结构缺陷形成机制研究的基础上, 通过调节生长参数, 可以减少或消除这些缺陷. 用光学显微镜对三方相单晶的 71° 或 109° 电畴、四方相单晶的 90° 电畴进行了观察, 发现微畴-宏畴转变可由成分诱导并存在过渡区, 分析了电畴结构的形成机理及与铁电相变的关系.

关键词 弛豫铁电体 单晶 PMNT 形貌 缺陷结构 电畴结构

新型弛豫铁电单晶 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMNT) 与 $(1-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ - $y\text{PbTiO}_3$ (PZNT) 的成功生长被认为是铁电领域 50 年历史中的一次激动人心的突破^[1], 其非凡的、大大超过目前最好的压电陶瓷的压电性能可能引发一场超声换能器材料与器件的革命: 医用 B 超若用该单晶取代传统陶瓷 PZT 作探头, 其图像分辨率与频带宽度将大为提高^[2]; 使用该弛豫铁电单晶的声纳系统的灵敏度与探测距离将获得重大提高; 工业无损探伤系统也将因之而扩大应用范围. 这些弛豫铁电单晶正在成为国际铁电领域的重大研究热点.

PMNT 晶体是一种具有复合钙钛矿结构的固溶体晶体, 高温顺电相为立方相 ($m3m$)、低温铁电相视 x 值的不同而为三方相 ($3m$) 或四方相 ($4mm$). 于 $x=0.35$ 附近存在一个三方、四方相共存的准同型相界 (MPB), 压电性能在此处最佳. 多组元的 PMN-PT 固溶体组分复杂、非一致融、在制备过程中易分凝, 某些组分 (如 PbO) 在高温下易挥发. 因此在制备 PMNT 陶瓷时, 一种有害的相——焦绿石相几乎无法避免, 故而有理由认为制备纯钙钛矿相 PMNT 单晶很困难. 有关弛豫铁电单晶的生长, 国际上相对较重视 PZNT. 对 PMNT 生长的报道较少. 在已有的 PZNT, PMNT 单晶的生长方法中以高温溶液法为主, 其次是泡生法, 另有水热法, 高温等

1999-01-04 收稿, 1999-04-07 收修改稿

*国家自然科学基金重大资助项目 (批准号: 59995520) 及中国科学院与上海市重点资助项目

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

静压法生长粉晶. 这些方法尚未成熟, 如高温溶液法虽然能长出尺寸为 20~40 mm 的单晶, 但自发成核未能有效控制, 同批生长的单晶尺寸变化大, 颜色深浅不一, 含有少量与之共存的焦绿石相. 物性不稳定, 且生长速度慢^[3,4]. 最近有利用 Bridgman 法生长 PZNT 的报道^[5], 但由于原料中掺有较多的 PbO 熔剂, 要得到大尺寸的单晶仍比较困难, 其成分均匀性上存在的问题也很大. 我们认为 PMNT 的压电与机电耦合性能完全可与 PZNT 相比, 而在晶体生长方面, 前者的晶体化学性质决定了其生长难度相对要低, 更适合用 Bridgman 法生长, 因此我们在国际上率先利用此新方法进行了 PMNT 单晶的生长. 现在已获得了尺寸较大、性能十分优异的 PMNT 单晶, 其压电常量 d_{33} 最大达 3 000 pC/N, 介电常数 ϵ 达到 5 300 左右, 介电损耗 $\tan \delta < 0.8\%$, 机电耦合因数 k_1 达 0.66, k_{33} 达 0.93. 本文拟对其晶体学特征作一报道, 介绍其结晶形貌、生长习性及对性能影响较大的缺陷结构.

1 晶体生长与实验

我们尝试采用一种改进的 Bridgman 法进行单晶生长, 以较大程度地克服单晶尺寸难以满足超声换能应用要求的不足. 所生长的晶体的成分选择在 PMN-PT 假二元系统的准同型相界 (MPB) 附近 (PMNT76/24~65/35), 以得到最佳的压电性能; 以 PbO, MgO, Nb₂O₅, TiO₂ 氧化物为原料, 经 1 200 °C 左右的固相预合成后, 进行均匀化处理; 将处理后的粉料装入密封 Pt 坩埚中, 再在晶体下降炉内进行生长. 使下降炉高温腔的温度高于晶体的熔点 (约 1 290 °C), 并以适当的速度进行下降, 使固-液界面的形状为微凸形并使其位置保持在炉中的最大温度梯度点附近. 在 1 300 °C 以上的高温下, Pt 强度降低, 并且熔体中的 PbO 对 Pt 有腐蚀作用, 因此, Pt 坩埚的泄露是晶体生长过程中一个易见的现象, 需仔细调整生长参数来加以避免.

对生长出来的 PMNT 单晶使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察晶体形貌; 使用粉末 XRD 确定晶体结构; 用热重分析 (TG)、差热分析 (DTA) 分析晶体的热稳定性; 用 X 射线单晶定向仪, 结合 XRD 进行单晶定向, 主要确定 {001} 与 {111} 两个方向. 沿这些方向将晶体磨制成厚度不一的两面抛光的光薄片或厚度为 0.03 mm 的标准薄片或棱长为 5~15 mm 六面抛光的立方体样, 使用实体显微镜或偏光显微镜, SEM 与电子探针进行结构缺陷的观察研究.

2 结果与讨论



图 1 用改进的 Bridgman 法生长的 PMNT 晶体毛坯

2.1 单晶形貌

我们生长出来的 PMNT 单晶呈淡黄色、透明、密度为 8.2 g/cm³、尺寸已达到 25 mm×25 mm×50 mm (图 1). 单晶的尺寸是根据对同一晶体不同切面、不同测点进行 X 射线定向, 以及在偏光显微镜下观察光性、晶界及电畴发育特征确定的.

用改进的 Bridgman 法生长的 PMNT 单晶顶部的表面形貌表现为以 {001} 面族顽强显露, 并可呈现负形晶 (图 2). 这种形貌是在熔体未结晶完毕时, 有意让结晶炉的高温腔断

电,使晶体在垂向温度梯度大为减小的情况下,由端部熔体自由冷却结晶而成。如熔体全部正常结晶,则受固液界面定向移动的控制, $\{001\}$ 面无法显露。实际上在无籽晶生长条件下,对生长了一定长度的晶体毛坯沿垂直生长方向作切面,发现它们主要为 $\{111\}$ 切面。由于 Bridgman 法中,晶体生长采取的是几何淘汰竞争生长机制,沿纵向温度梯度方向生长快的晶体更容易长大,因此 PMNT 晶体沿 $[111]$ 方向的生长速度相对较快一些。

可以利用负离子配位多面体生长基元理论模型来解释 PMNT 晶体的形貌与生长习性。该模型认为晶体形貌主要取决于晶体内部结构基元的方位,生长熔体中的生长基元具有与晶体相同的结构基元^[6]。PMNT 晶体的结构可看成由共顶点联结的 $[\text{BO}_6]$ 配位八面体构成(图 3)。我们对 PMNT 熔体进行淬火,发现淬火样品的 XRD 谱与图 4 所示的晶体的 XRD 谱非常相似,



图 2 SEM 下观察到的 PMNT 晶体顶部的表面形貌

这说明 PMNT 熔体中也含有以 $[\text{BO}_6]$ 八面体为结构基元的生长基元;PMNT 晶体毛坯顶部的表面结构——由多个相当于立方体一角的三方锥构成(图 2),实际上是 $[\text{BO}_6]$ 八面体在晶体的 $\{111\}$ 面的叠合轨迹。人们对晶体结构与 PMNT 晶体一样、同属钙钛矿型的 BaTiO_3 生长溶液进行过外加直流电场的实验,间接证明生长溶液中存在 $[\text{TiO}_6]$ 八面体生长基元^[7];对生长基元的稳定能的计算也表明 BaTiO_3 溶液中可以存在 $[\text{TiO}_6]$ 生长基元^[8]。基于以上事实,我们认为 PMNT 生长熔体中很可能存在 $[\text{BO}_6]$ 八面体,即 $[\text{MgO}_6]$ 、 $[\text{NbO}_6]$ 与 $[\text{TiO}_6]$ 八面体生长基元。这些八面体的输运及往各生长界面的叠合速度决定晶体各面族的相对生长速度与单晶形貌。当 $[\text{BO}_6]$ 八面体向 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 与 $\{001\}$ 面叠合时,分别以 3, 2 和 1 个自由端与界面上的八面体进行联结,八面体就位的稳定能

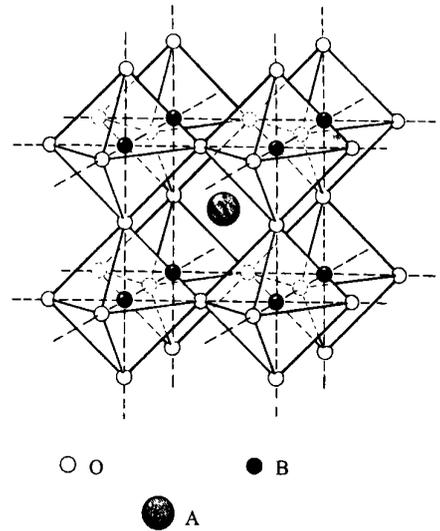


图 3 PMNT 晶体的 $[\text{BO}_6]$ 生长基元的方位与联结

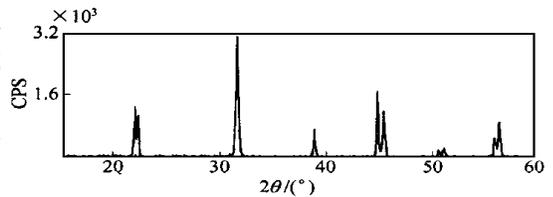


图 4 PMNT 65/35 晶体的 XRD 谱

将依次降低,从而使得这 3 个主要低指数面的生长速度依次减慢. 故晶体一旦获得自由生长机会,将主要显露生长速度最慢的 $\{001\}$ 面. 对于 PMNT 晶体的形貌,用负离子配位多面体生长基元理论模型解释的结论与 PBC 晶体生长理论的解释完全一致. 按 PBC 理论,具筒立方结构的 PMNT 单晶的 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 与 $\{001\}$ 面分别为扭折面、台阶面与平坦面,其生长速度将依次减慢. 值得指出的是,当 PbO 由于挥发而不足时,晶体顶部会严重缺 Pb^{2+} , $[\text{BO}_6]$ 八面体基元难以组装起来,致使晶体最顶部出现负形晶.

2.2 晶体结构与热力学稳定性

对生长出来的 PMNT 晶体的粉末进行的 XRD 分析表明它们视化学配比的不同可为四方结构(图4)或三方结构. 在 XRD 分析水平上,其为纯钙钛矿相,无焦绿石相. 这说明在消除有害的焦绿石相方面,我们采用的方法达到或超过了陶瓷中的铈铁矿预合成法^[9]的水平,同时也超过了高温溶液法生长 PZNT 单晶的水平. 这一方面说明使前驱物熔融的单晶生长法从另一途径达到了以使 B 位氧化物充分反应为目标的铈铁矿预合成法的效果;另一方面也说明 PMNT 单晶的热力学稳定性高于 PZN 或 PZNT 单晶. 在用高温溶液法生长 PZNT 时,由热硝酸等从

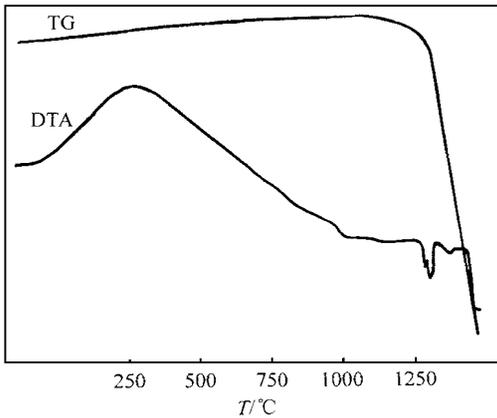


图 5 PMNT 67/33 晶体的 TG 与 DTA 分析

生长产物中分离出来的与 PbO 及钙钛矿相 PZNT 共生的焦绿石相晶粒的含量少的也达 5%^[3]. 此外,PZN 在 450 °C 以上的高温下便发生分解,形成焦绿石相与 PbO,其明显的热失重发生于 900 °C 附近^[10]. 我们生长的 PMNT 晶体的 TG 与 DTA 曲线(图 5)表明其明显的热失重在 1 200 °C 附近发生,而在此之前,TG 曲线几乎无变化.

我们认为 PZNT 与 PMNT 在晶体生长难度与热力学稳定性上的不同与它们在结晶化学上的差异有很大关系. 这种差异主要表现在两者负离子配位多面体的稳定性上. 在 $[\text{ZrO}_6]$ 、 $[\text{MgO}_6]$ 、 $[\text{NbO}_6]$ 与 $[\text{TiO}_6]$ 4 种八面体中,以 $[\text{ZnO}_6]$ 八面体最不稳定,因为 Zn^{2+} 离子强烈倾向

四配位. 实际上,焦绿石相中的 Zn^{2+} 便是四配位,而以 PbO 作溶剂的高温溶液法生长的 PZNT 是以亚稳态方式生长的. 另一方面,PMNT 中的 PbTiO_3 含量大为超过 PZNT (PZNT 含 Pt 8% (摩尔分数)左右)也非常有利于 PMNT 单晶的生长,稳定的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的加入对电荷上不匹配的 $[\text{MgO}_6]$ 与 $[\text{NbO}_6]$ 八面体以及 $[\text{ZnO}_6]$ 与 $[\text{NbO}_6]$ 八面体的联结起到了调节作用.

2.3 晶体中的包裹体

按上述方法生长的 PMNT 单晶含少量包裹体,它们依物态可分为两种类型:其一为固相包裹体. 用偏光显微镜在反射光下可观察到大小为 0.01 mm 以下的细小散射颗粒,这些晶粒呈弥散状分布. 如在正交偏光下观察,可发现在这些散射颗粒周围伴生着因应力在缺陷处集中引起晶体光学性质变化而形成的星形状光带(图 6). 其二为气相包裹体. SEM 观察到它们的尺寸为 1~3 μm 左右. 这些细微气泡可呈圆形,但由于晶体性软,在晶体细磨与抛光过程中,气泡的边缘常被锐角化(图 7),电子探针的 EDS 分析证实气泡处的成分与周边晶体完全一致. 电子探针分析中也未发现焦绿石相.



图6 正交偏光下观察的PMNT晶体中的散射颗粒

供部分氧气;而处于高温下($> 1\ 200\ ^\circ\text{C}$)的PMNT晶体也可能由于分解而形成部分气体。通过提高生长温度,降低生长速度,可加快气泡在PMNT熔体中的运移或促使它们更充分地扩散,使结合到晶体中的气泡量减少。但生长温度又不宜过高,以免晶体分解形成新的气泡。

2.4 负晶结构

在PMNT晶体中存在一类具有规则晶面的包裹体即负晶结构。负晶的结晶学方位与晶体一致。这类结构大的可达1.0 mm左右,小的则为0.02 mm左右,两者都呈红色,成分以PbO为主。前者肉眼可见,呈孤零状产出,在 $\{111\}$ 面上呈边缘略凸的正三角形,有的内部空心,且边缘具有生长条纹(图8(a))。若用盐酸腐蚀之,这类包裹体的颜色逐渐浅化以至消失,而成为边缘向外平行推移的负晶空穴。尺寸小的负晶结构常呈带状规则分布(图8(b))。

负晶结构是晶体生长过程中发生温度波动促使溶液迅速过冷时,来不及析晶的溶液被包围在晶体中,在降温过程

生长PMNT晶体的原料的熔点相差非常大,从PbO的 $886\ ^\circ\text{C}$ 至MgO的 $2\ 830\ ^\circ\text{C}$,熔点跨度达近 $2\ 000\ ^\circ\text{C}$,这使得晶体原料在较其约 $1\ 290\ ^\circ\text{C}$ 熔点(图5)稍高的生长温度下不易完全熔化,从而形成细小的散射颗粒。当减小粉料的粒度,提高生长温度并适当延长保温时间后,原料近于完全熔化,散射颗粒大量减少。

晶体中的气泡的形成可能比较复杂。粉料的粒间孔隙及坩埚的未充填部分都是空气的来源;氧化物原料的分解也可提

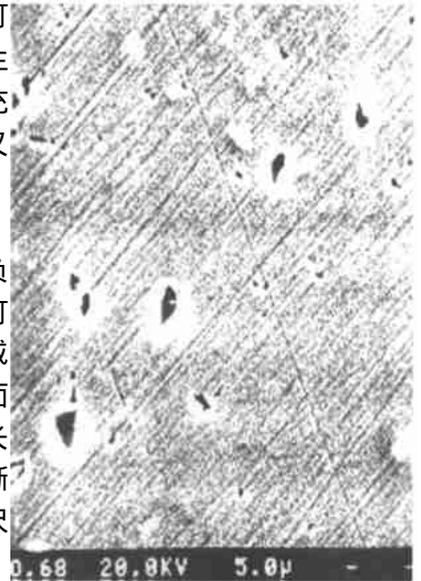


图7 PMNT晶体中的气泡(SEM)

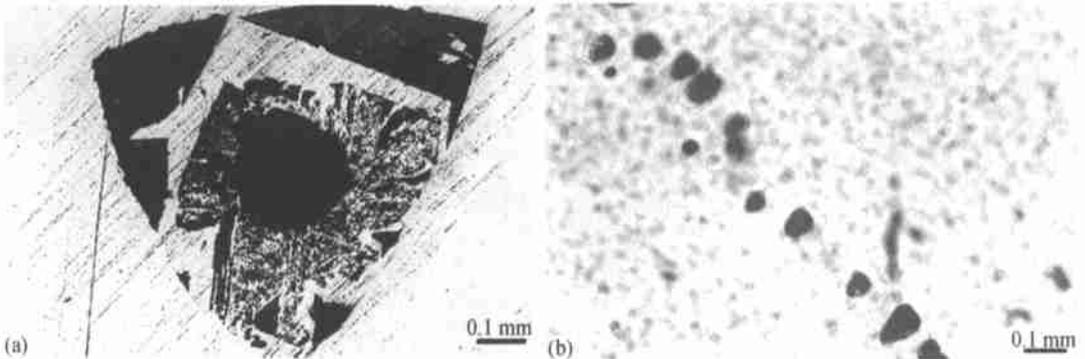


图8 PMNT晶体中的负晶结构(a)及其分布(b)

中以内向生长的形式逐渐向周围结晶而形成的。带状分布的小负晶这是生长界面在不同部位同时俘虏母液(以 PbO 熔剂为主)造成的。由于负晶结构与生长过程、生长条件有关,因此可以通过调整或优化生长参数(如降低温度波动)来减少其数量。

2.5 电畴结构

2.5.1 电畴结构的观察

PMNT 单晶在由高温降至 Curie 温度以下时发生顺电-铁电相变,形成铁电畴。为降低相变引起的静电能的提高而形成 180° 电畴,为降低相变引起的应变能的提高而形成非 180° 电畴(四方相形成 90° 电畴,三方相形成 71° 或 109° 电畴)。这种电畴结构是一类非常重要的结构缺陷,关系到晶体的极化与老化状态,与应用性能直接相关。

PMNT 单晶的非 180° 电畴结构可以借助光学显微镜进行观察。观察表明四方相 PMNT65/35 单晶的 90° 电畴在肉眼观察条件下的清晰度比我们用顶部籽晶法生长的 BaTiO_3 单晶的 90° 电畴稍差。前者需经细磨才能显示,而后者在未细磨的块状样品上便可清晰地显示。但四方相 PMNT 单晶的 90° 电畴比三方相 PMNT76/24 单晶的 71° 或 109° 电畴易于观察,前者在实体显微镜下乃至用肉眼即可见到,而后者不能。

正交偏光显微镜下,上述三方相单晶的电畴可有显示,而四方相单晶的电畴则更为清晰。 90° 电畴(图 9(a))、 71° 或 109° 电畴(图 9(b))此时表现为明暗相间的条带。不同电畴条带的光率体椭圆半径不平行,造成了正交偏光下消光位的差别。此外,对立方块式样的观察还发现上述三方相、四方相 PMNT 单晶的电畴畴壁方向皆为 $\{110\}$ 。

在正交偏光显微镜下观察 PMNT 76/24 单晶的电畴结构的效果与样品(薄片)的厚度关系较大。对厚度大于 1 mm 光薄片,用正交偏光几乎观察不到该单晶中的电畴结构,此时样品呈现出不均匀的鲜艳干涉色。当光薄片的厚度降至 0.5 mm 左右时,电畴通过干涉色不同的条带得以显示。当薄片厚度减小至接近标准薄片厚度(0.03 mm)时,电畴条带成为约为 0.01 mm 左右宽的、波状的、不大规则的形态(图 9(b))。在光薄片较厚时,由于多个细小电畴的垂向叠合造成了干涉色的干扰,电畴难以显示出来。随光薄片的厚度变薄,电畴结构的清晰度变好。

2.5.2 电畴的形成与显示机理

已知 PMN 在远低于 Curie 温度 T_C 的温度下,由于该弛豫铁电体在 T_C 附近虽介电常数有峰变,但对称性变化不大仍为立方对称,因此仍无光学各向异性^[11, 12],纯 PMN 中只存在微畴结构或有序畴^[13, 14]。我们在三方相 PMNT 单晶中观察到的光学各向异性(干涉色与电畴)是其铁电相变的弥散性低于 PMN 的结果。在 PMN 中加入 PbTiO_3

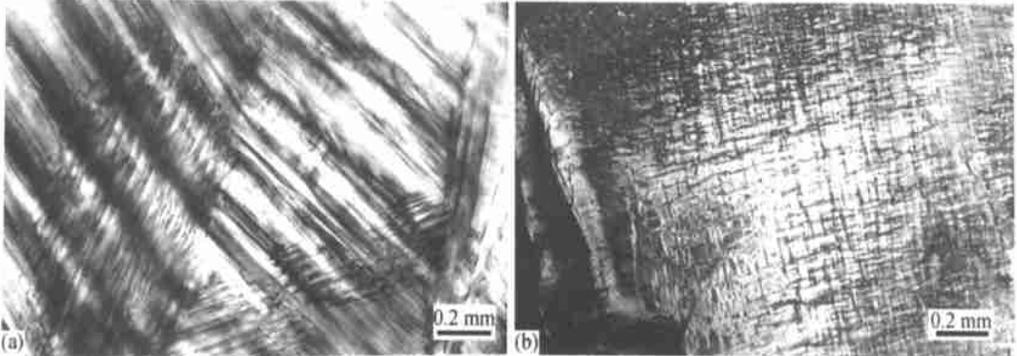


图 9 偏光显微镜下 PMNT 65/35 晶体的 90° 电畴结构(a)与 PMNT 76/24 晶体中 71° 或 109° 电畴结构(b)

后, $[\text{TiO}_6]$ 八面体对 $[\text{MgO}_6]$ 、 $[\text{NbO}_6]$ 八面体进行稀释, 使后两种八面体难以发生分凝或有序化, 从而减小了微区成分起伏, 削弱了空间电荷或无规场的作用, 使得铁电相变能自发进行. 晶体由此完成微畴-宏畴的转变, 形成宏畴结构. 即在 PMNT 的三方相区, 由纯 PMN 至 PMNT76/24, 随 PbTiO_3 的增加, 可产生成分诱导的铁电相变.

上述三方相与四方相电畴结构在观察难度上的不同与晶体结构及铁电相变特征有关. 从晶体结构来看, 四方相 PMNT 单晶的晶格常数 a 与 c 有一定的差异(从 XRD 衍射峰的分裂可知), 而三方相晶体的晶格常数 $a=b=c$, α 角只是微微偏离 90° , 故四方相单晶的各向异性大于三方相单晶. 最大双折射率亦是四方相大于三方相. 折射率在四方相单晶的 90° 电畴界面上产生较大的突变, 光线能在此界面上产生全反射, 使电畴在反射光下得以显示; 而折射率在三方相单晶(PMNT 76/24)的 71° 或 109° 电畴界面上的变化小, 难以产生全反射, 故反射光下显示不出该种电畴, 而只是在透射光下它们才显示出来(但当 PbTiO_3 的含量接近 MPB 组分时, 三方相的电畴在反射光下也可显示, 说明 α 角偏离 90° 的程度在增大, 晶体的最大双折率在升高). 从铁电相变特征来看, 三方相的 PMNT 单晶是由高温顺电相经弥散性铁电相变形成的, 而四方相 PMNT 单晶是由高温顺电相经普通铁电相变(一级相变)形成的, 故前者内部存在许多细小的沿 $[111]$ 方向近乎随机取向的成分不均匀的极性区(可能还含有细小的难以分辨的非极性区), 其宏观对称性较后者更接近原型立方对称性, 故其光学各向异性低于后者. 由此看来, PMNT 晶体的最大双折率在一定程度上表征了该晶体的结构与铁电相变的特征.

可以观察到各对称方向电畴畴壁的发育程度多不相等, 常常以某个方向的畴壁为主, 其它方向的畴壁发育较差. 此外, 单晶中的电畴也常呈非均匀分布, 简单结构与复杂结构的电畴同时出现. 由此推测电畴的形成除了受晶体对称性的影响外, 还受到实际温度场(即温度各向异性)、晶体缺陷结构等因素的影响. 晶体在通过 Curie 点时, 其自发极化方向会优先取向于温度梯度大的方向, 与之有关的畴壁也更为发育些. 在包裹体与负晶结构等缺陷附近, 由于应力集中, 非 180° 电畴更为密集并可出现多组方向的畴壁.

3 结论

本文对弛豫铁电单晶体 PMNT 的形貌与缺陷结构的研究得到如下结论:

(1) 采用改进的 Bridgman 法生长的 PMNT 单晶尺寸已达 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 50\text{ mm}$, 其压电性能优异, 透明度较高, 晶体缺陷少, 为纯钙钛矿相, 无焦绿石相, 具三方或四方结构. PMNT 单晶的生长成功与其结晶化学性质, 尤其与负离子配位多面体的稳定性有关.

(2) PMNT 单晶的形貌特征为以 $\{001\}$ 面显著显露, 可以利用负离子配位多面体生长基元理论模型较好地解释其形貌与结晶习性.

(3) 可以根据 PMNT 单晶所含的各类包裹体与负晶结构的成因机制, 采取针对性的措施减少或消除这些宏观缺陷结构, 提高晶体完整性.

(4) 在纯 PMN 中加入一定的 PbTiO_3 后, 受成分的诱导, 晶体发生自发的铁电相变, 电畴结构由微畴转变为宏畴.

(5) 三方相与四方相 PMNT 单晶在晶体结构与铁电相变类型上的不同导致最大双折率的不同, 从而导致它们的电畴结构在光学显微镜下的显示特点不同. 在正交偏光显微镜下, 可对非 180° 电畴进行较好的观察.

参 考 文 献

- 1 Service R E. Shape-changing crystals get shiffter. *Science*, 1997, 275: 1 878
- 2 Park S -E, Shrout T R. Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 1997, 44(5): 1 140 ~ 1 147
- 3 Mulvihill M L, Park S E, Risch G, et al. The role of processing variables in the flux growth of lead zinc niobate-lead titanate relaxor ferroelectric single crystals. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35(7): 3 981 ~ 3 990
- 4 Kobayashi T, Shimanuki S, Saitoh S, et al. Improved growth of large lead zinc titanate piezoelectric single crystals for medical ultrasonic transducers. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36(9B): 6 035 ~ 6 038
- 5 Shimanuki S, Saito S, Yamashita Y. Single crystal of the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ system grown by the vertical Bridgman method and its characterization. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37 (6A): 3 382 ~ 3 385
- 6 Zhong W Z, Liu G Z, Shi E W, et al. Growth units and formation mechanisms of the crystals under hydrothermal condition. *Science in China, Series B*, 1994, 37(11): 1 288 ~ 1 297
- 7 仲维卓, 夏长泰, 施尔畏, 等. 水热条件下 BaTiO_3 纳米晶的形成机理. *中国科学, E 辑*, 1997, 27(1): 9 ~ 15
- 8 施尔畏, 元如林, 夏长泰, 等. 水热条件下 BaTiO_3 晶粒生长基元模型研究. *物理学报*, 1997, 46(1): 1 ~ 9
- 9 Swartz S L, Shrout T R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Mat Res Bull*, 1982, 17: 1 245 ~ 1 250
- 10 Jang H M, Oh S H, Moon J H. Thermodynamic stability and mechanisms of formation and decomposition of perovskite $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ prepared by the PbO flux method. *J Am Ceram Soc*, 1992, 75: 82 ~ 88
- 11 Ye Z -G. Relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{M}_{g1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: properties and recent understanding. *Ferroelectrics*, 1996, 184: 193 ~ 206
- 12 Cross L E. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1987, 76: 241 ~ 267
- 13 Husson E, Chubb M, Morell A. Superstructure in $\text{Pb}(\text{M}_{g1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics revealed by high resolution electron microscopy. *Mat Res Bull*, 1988, 23: 357 ~ 361