

PMNPT 晶体的结晶基元与生长机理

罗豪 沈光顺 齐振一 许桂生 王评初 乐秀宏 李金龙 仲维卓 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

Growth Units and Growth Mechanism of PMNPT Crystals

Luo Haosu Shen Guangshun Qi zhenqi Xu Guisheng Wang Pingchu

Le Xiuhong Li Jinlong Zhong Weizhuo Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

弛豫型铁电体 PMNPT 晶体, 它是由铌镁酸铅 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, 简称为 PMN) 和钛酸铅 (PbTiO_3 简称为 PT) 组成的 $x\text{PMN}-(1-x)\text{PT}$ 固溶体晶体材料。PMNPT 具有 ABO_3 钙钛矿型结构。Pb 占据 A 位, Mg, Nb 和 Ti 以 $x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}): (1-x)\text{Ti}$ 的比例无序地占据着 B 位。室温条件下的 PMNPT 随 x 大小不同, 可以为三方或四方结构, 但是晶体生长过程中结晶出来的 PMNPT 为高温顺电相的 $m3m$ 对称结构。PMNPT 晶体的结晶动力学过程, 和晶体的高温顺电相结构密切相关。

高温顺电相结构中, 由 NbO_6 , MgO_6 和 TiO_6 八面体所组成的 BO_6 构成筒立方格子, Pb 位于格子中央。 BO_6 八面体的顶点的指向为 $\{100\}$ 。在生长 PMNPT 的高温溶液中, NbO_6 , MgO_6 和 TiO_6 所组成的 BO_6 八面体配位多面体, 由于 B 位原子的平均电价比较高, 八面体 BO_6 基元比较稳定, 而 PbO_{12} 立方体中 Pb^{2+} 的电价比较低, Pb 在 PbO_{12} 立方体中不够稳定, 容易以 Pb^{2+} 的形式存在于溶液中, 所以 PMNPT 的高温溶液中, 由 NbO_6 , MgO_6 和 TiO_6 所组成的 BO_6 为稳定的生长基元。晶体生长过程中, 由于 Pb^{2+} 的离子半径比较小, 容易在溶液中, 以及在晶体生长界面上迁移运动, 并且界面反应的速度也比较快; 而 BO_6 晶体生长基元的半径比较大, 不容易在溶液中以及在晶体生长界面上迁移运动, 并用界面反应的速度也比较慢, 所以 BO_6 的运动和结合的方式决定着整个 PMNPT 晶体的生长速度。

在晶体生长的界面反应过程中, BO_6 八面体生长基元表面的 BO_6 结构基元结合的难易程度决定着 PMNPT 晶体的各个不同晶面的生长速率。而这种界面反应的速率可以从结晶化学的角度出发, 根据负离子配位多面体之间相互联接的稳定性加以分析研究。从一个布喇菲晶胞来分析, 在 $\{100\}$ 面上结构基元有 4 个 BO_6 八面体, 它们共有 4 个顶点和生长基元相互结合, 结构基元的自由端比较少, 该晶体比较稳定, 其生长速度也比较小; 在 $\{111\}$ 面上结构基元有 4 个 BO_6 八面体, 它们共有 12 个顶点和生长基元相互结合, 由于其自由端比较多, 容易和溶液中的生长基元相互结合, 该面的生长速率也就比较快; 而 $\{110\}$ 面上, 结构基元有 4 个 BO_6 八面体, 它们共有 6 个顶点和生长基元相互结合, 所以该晶面的稳定性以及生长速率都介于 $\{110\}$ 面和 $\{111\}$ 面之间。而其它高指数晶面上, 结构基元的自由端更加多, 其生长速率就更加快, 非常容易在各晶面自由生长的竞争中消失。在 PMNPT 晶体的自发成核生长过程中可以看到, 晶体生长后期, 随着各自自由生长晶面的相互竞争, 生长速率较快的高指数晶面首先被淘汰, 测得所留下的晶面通常为低指数的 $\{100\}$, $\{110\}$ 和 $\{111\}$, 而且以留下 $\{100\}$ 面的时候居多。通过 PMNPT 晶体生长机理的研究分析, 为选择适宜的生长工艺条件, 为制备高质量的电声转换材料 PMNPT 单晶奠定了基础。

关键词: PMNPT 晶体, 高温溶液生长, 生长基元

Key words: PMNPT crystal, growth crystal from high temperature solution, growth units