

# 四方相 PMNPT 单晶的生长和结构

许桂生 罗豪 沈关顺 齐振一 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 and Structure of Single Crystal PMNPT

*Xu Guisheng Luo Haosu Shen Guangshun Qi Zhenyi Le Xiuhong*

*Li Jinlong Zhong Weizhuo Yin Zhiwen*

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

首次生长成了 PMNPT 单晶体。该晶体是由铌镁酸铅[ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , 简称为 PMN]和钛酸铅( $\text{PbTiO}_3$ , 简称为 PT)组成的  $x\text{PMN}-(1-x)\text{PT}$  固溶体晶体材料, 是一种典型的弛豫型铁电体。PMNPT 为复合钙钛矿结构。高温顺电相为立方结构, 低温铁电相视  $x$  值的不同为三方结构或四方结构, 且在某一  $x$  值范围, 存在四方-三方相共存的准同型相界。本次生长的 PMNPT 晶体在室温下为四方结构。

PMNPT 固溶体晶体的两端元组分 (PMN 与 PT) 都为  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构。PMN 是一种 B 位离子 ( $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Nb}^{5+}$ ) 无序的铁电体, 其居里温度太低 ( $T_c = -15^\circ\text{C}$ ) 而不便应用; PT 是一种普通的或有序的铁电体, 其  $T_c$  高达  $490^\circ\text{C}$ 。PMN 与 PT 由于晶体结构的相似可形成连续的固溶体。PT 中的  $\text{Ti}^{4+}$  可削弱 PMN 中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$  间的静电力与机械联系, 阻碍这两种离子发生有序化, 故可通过 PT 来调节 PMN 的 B 位阳离子的有序度, 进而调整弥散性相变的弥散度与居里温度。合成的 PMNPT 的居里温度约  $180^\circ\text{C}$ 。

PMNPT 晶体是一种四组分晶体 ( $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  与  $\text{TiO}_2$ )。以这四种纯氧化物为原料, 采用的方法类似铌铁矿预产法, 克服了组分分凝的困难, 完全避免了有害的焦绿石相的形成。为减轻各组分, 尤其是  $\text{PbO}$  在高温熔化时的腐蚀与泄漏, 对坩埚进行了改进并辅以其它措施, 取得较明显效果。生长出的晶体成分与原料成分偏离不大。

PMNPT 晶体为淡黄色透明晶体。晶体生长是在密封坩埚的高温溶液中进行的, 晶体由于内应力作用出现少量裂纹, 也有少量包裹体。该晶体的机械强度较高, 易加工。PMNPT 晶体的粉末 X 射线衍射图可与已有的同成分陶瓷材料的相应图形完全对比, 是更为纯净的钙钛矿相, 无焦绿石相, 是四方结构,  $a_0$  约为  $0.40016\text{nm}$ ,  $c_0$  约为  $0.40313\text{nm}$ 。PMNPT 晶体与陶瓷的 X 射线衍射图也有小的差异, 但由此也获得了较陶瓷更为准确的 PMNPT 晶体的 X 射线衍线图。沿垂直温度梯度 (即晶体生长) 方向及其它方向作系列切片进行 X 射线衍射实验, 样品或出现单个衍射峰或无衍射峰, 无杂峰出现, 表明其单晶性良好或晶粒较粗。通过对酸蚀的 PMNPT 晶体的腐蚀形貌进行显微甚至肉眼观察, 发现了  $90^\circ$  与  $180^\circ$  两种电畴。对畴结构及晶界的观察表明, PMNPT 单晶的尺寸约大于  $5\text{mm}$ , 大块样品则由数颗此类单晶组成。该单晶完全可用作进一步生长高品质 PMNPT 单晶的籽晶。沿垂直晶体生长方向的系列切面的 X 射线衍射图表明了高指数晶面逐渐被淘汰的过程, 后期出现的为  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  和  $\{111\}$  等低指数峰, 尤以  $\{100\}$  峰为主。

PMNPT 晶体是典型的弛豫型铁电体。其压电常数 ( $d_{33}$ ) 及其它物理参数都明显优于相应的陶瓷材料, 有望在电声转换等方面获得重要应用。

关键词: 压电晶体, PMNPT 晶体, 熔体晶体生长

**Key words:** piezoelectric crystal, PMNPT crystal, crystal growth from melt