

钽铌酸钾晶体的无籽晶固相法生长与结构

宋健伟, 江民红, 欧阳玉娇, 曾雨娇, 徐 源, 曹世轩

(桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 钽铌酸钾晶体具有压电、铁电和光电等特性, 在光电信息技术领域具有重要应用前景。针对传统高温熔体法晶体成本高、技术设备复杂和成分控制难等缺点, 探讨了通过固相法实现钽铌酸钾单晶生长的可能与机制。以微量 LiBiO_3 为助熔剂, 采用固相法制备 $\text{K}_{1.05}\text{Ta}_{0.63}\text{Nb}_{0.37}\text{O}_3$ (KTN) 实验样品, 研究了 KTN 陶瓷预制体向单晶体转化的现象、规律与机理。结果表明: 采用固相法可以实现 KTN 陶瓷预制体向单晶体的转变, 所得晶体肉眼可见, 但尺度较小, 呈细条状, KTN 单晶生长模式符合二维层状堆积生长模式, 呈现出有序的逐层扩展特性。进一步分析表明, 所得 KTN 单晶具备典型的立方相钙钛矿结构, 且在晶体内部, 各组成元素呈现出均匀分布的状态。随着生长温度的升高, 细条状 KTN 单晶的数量先增加随后减少, 过高的生长温度使得陶瓷基体易碎。对 KTN 晶体的固相生长机理也进行了初步的解释。

关键词: 铌酸根; 钽铌酸钾晶体; 无籽晶固相法; 晶体生长; 晶粒异常长大

中图分类号: O438 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0977-08

网络出版时间: 2025-02-19



自 20 世纪发现第 1 种铁电晶体罗谢尔盐以来^[1], 压电、铁电材料已逐渐发展成为最重要的功能材料之一。早期的压电、铁电材料由于其性能具有不稳定性而局限于实验室, 直到第二次世界大战期间发现了具有良好铁电性的钙钛矿材料 BaTiO_3 , 从而促进了压电和铁电材料及相关器件的高速发展。经过数百年的研究与发展, 压电、铁电材料已被广泛制作成各式各样的器件, 并应用于人类生产生活中的各个角落, 并且在未来的科技以及工业领域仍具有巨大的发展潜力^[2-3]。其中, 特别是具有钙钛矿结构、以 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 体系为代表的铅基压电材料, 由于具有优异的压电铁电性能而受到广泛的研究和应用^[4]。然而, 铅基材料中的 PbO 具有毒性和较高的挥发性, 在制备、使用以及废弃处理等过程中会对人体和生态环境造成不可逆转的伤害。因此, 材料的无铅化研究逐渐成为国内外热点^[5]。

在已报道的钙钛矿结构材料范畴内, 钽铌酸钾 ($\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$) 晶体以其独特的固溶体结构而受到广泛研究, 这种结构是由钽酸钾 (KTaO_3) 与铌酸钾

(KNbO_3) 固溶而成。具有良好的压电性能、铁电性能以及优异的电光性能^[6], 凭借其压电、铁电与电光特性的独特组合, 钽铌酸钾 ($\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$) 晶体在光电子器件领域, 如电光调制器、可调谐滤波器、光开关及光学传感器中, 展现出了巨大的应用潜力和价值。然而, 由于大尺寸高质量 KTN 晶体的制备困难, 限制了其在实际应用中的推广和深化。作为 KTaO_3 与 KNbO_3 的固溶体, $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 晶体的 B 位实现了 Ta 与 Nb 离子的自由互溶, 其相结构更是能够直接通过组分的精细调控来实现转变, 这一过程涵盖了从低温三方相到正交相、再到四方相, 直至高温立方相的连续变化。此外, 通过调整 Ta 与 Nb 的比例, $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 晶体的居里温度 (T_C) 也能得到有效调节, 这一特性能够通过精确控制原料配比, 生长出居里温度接近室温的钽铌酸钾晶体, 从而进一步拓宽其在实际应用中的温度和条件范围。总之, 可以通过组成、相结构设计和调控制取 T_C 接近室温的钽铌酸钾晶体, 从而获得可在室温使用的、性能优异的铁电压电光等元器件。研究表明, 组分为

收稿日期: 2024-09-20。 修订日期: 2024-10-12。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52172001); 广西自然科学基金重点项目(2022GXNSFDA035082); 广西信息材料重点实验室基金重点项目(211006-Z)。

第一作者: 宋健伟(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 江民红(1978—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-09-20. Revised date: 2024-10-12.

First author: SONG Jianwei (2000—), male, Master candidate.

E-mail: songjianwei0612@163.com

Correspondent author: JIANG Minhong (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jiangmh@guet.edu.cn

$\text{KTa}_{0.63}\text{Nb}_{0.37}\text{O}_3$ 的钽铌酸钾单晶的居里温度位于室温附近, 利用该晶体材料设计和研制的各种光学元件在室温表现出许多优异的物理性质。尽管钽铌酸钾晶体具有巨大的发展与应用潜力, 但其在实际中的成功应用与否, 取决于是否具有可靠且可扩展的制备方法。制备过程对晶体的结构、形态、缺陷密度以及最终性能都会产生重大影响。因此, 探索合适的晶体生长技术对于实现高质量钽铌酸钾单晶的生长至关重要。

目前, 固溶体单晶多采用熔体法生长, 主要包括坩埚下降法、助熔剂法以及提拉法^[7–9]。钽铌酸钾晶体最早于 1959 年由 S.Triebwsaer 首次使用助熔剂提拉法制得^[10]。助熔剂生长法, 是从含有所需成分的高温助熔剂溶液中结晶, 助溶剂的组成和生长条件决定了晶体的形态和质量。助熔剂生长技术可以通过控制晶体成分以及离子掺杂从而提高性能。熔体法生长此类晶体时, 生长温度和原料组分的波动都会导致晶体组分的变化, 继而导致晶体组分不均, 形成生长条纹等缺陷。使用熔体法生长此类晶体时, 生长温度和原料成分的波动会引起晶体成分的变化, 进而导致成分不均匀, 并产生生长条纹等缺陷。此外, 从生长温度到室温, 钽铌酸钾会经历“立方–四方–正交”的相变过程。这一过程既为设计、调控和优化具备特定性质的晶体带来了机遇, 同时也给晶体的生长带来了巨大的挑战。在相变点时, 晶体可能会产生不同类型的畴, 并在内部形成裂纹和各种缺陷。同时, 晶体的生长温度场和工艺对晶体的质量也有显著影响, 因此要获得大尺寸、高质量的钽铌酸钾晶体是非常困难的^[11]。

为了获得高质量、大尺寸的钽铌酸钾晶体, 顶部籽晶溶液法(TSSG)也得到广泛的应用。TSSG 是在提拉法的基础上进行改进的一种传统且有效的方法。该方法基于传统的提拉法, 同时结合了助熔剂法的优势。通过添加助熔剂, 降低了晶体的生长温度。用此方法生长出的钽铌酸钾晶体尺寸可以达到 $35\text{ mm}\times 37\text{ mm}\times 58\text{ mm}$, 是目前已知报道的最大尺寸之一。用此方法生长的钽铌酸钾晶体的组分波动可控制在 10^{-5} mm^{-1} 量级, 可充分满足激光器件应用要求^[12]。但此生长方法运用的设备成本较高, 助熔剂挥发性较高, 以及晶体生长周期较长。

无籽晶固相法晶体生长技术是一种无需人为引入籽晶且在固相条件下生长单晶的方法。与上述溶体法相比, 该方法具有成本低、工艺简单、生长周期短等优势, 提供了一种全新的晶体生长思路, 并

展现出较大的应用潜力^[13–19]。目前, 采用无籽晶固相法生长钽铌酸钾单晶, 还未曾见过相关报道。因此, 本工作研究和探索了采用无籽晶固相技术生长钽铌酸钾单晶, 以期拓展该晶体生长的应用范畴, 获得制备钽铌酸钾单晶的新途径, 具有较大的研究意义以及实用前景。

基于以上分析, 本工作以微量 LiBiO_3 为助熔剂, 采用无籽晶固相法制备了 $\text{K}_{1.05}\text{Ta}_{0.63}\text{Nb}_{0.37}\text{O}_3$ (KTN)实验样品, 研究了 KTN 陶瓷预制体向单晶转化的现象、规律与机理, 并对获得的 KTN 晶体的微观构造以及组分特性进行细致剖析, 深入研究了 KTN 陶瓷预制体向单晶体转化的内在机制。

1 实验

1.1 样品制备

选用高纯度的 K_2CO_3 (99.0%, 质量分数, 下同, 国药集团)、 Nb_2O_5 (99.5%, 国药集团)、 Li_2CO_3 (98.0%, 西陇科学)、 Bi_2O_3 (99.0%, 西陇科学)以及 Ta_2O_5 (99.5%, 麦克林)粉末作为原料, 并引入了 0.3%(摩尔分数)的 LiBiO_3 作为助熔剂, 采用无籽晶固相法进行操作。为了确保原料达到精确的化学计量比要求, 在称量配料之前, 将所有原料置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温鼓风干燥箱中进行 12 h 的干燥处理, 此步骤旨在彻底去除原料中可能含有的水分, 从而保证实验的准确性和可靠性。准确称量所需原料后, 与氧化锆球及无水乙醇作为研磨介质, 共同置入尼龙罐中。利用球磨机进行 24 h 的充分球磨混合, 之后对混合物进行烘干处理。烘干完成后, 将粉料在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 10 h, 预烧后的粉料再次以氧化锆球和无水乙醇作为球磨介质, 对粉料进行 24 h 的充分球磨后, 随即进行烘干处理。之后, 将烘干后的粉料过筛进行筛选, 以保证粉料的粒度均匀性。筛选后的粉料在 100 MPa 的轴向压力下被压制成型, 形成直径 20 mm、厚度约为 2~3 mm 的圆形胚体。将圆形胚体放置于箱式电阻炉中, 设定炉温在 $1168\sim 1198\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内进行保温处理, 保温时间为 21 h, 以确保胚体能够充分烧结并转化为所需的晶体结构。烧结完成后, 炉温以 $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的缓慢速率降至室温, 这一过程有助于减少样品因快速冷却而产生的内应力, 从而制得质量稳定的 KTN 晶体样品。

1.2 测试与表征

将取出的 $\text{K}_{1.05}\text{Ta}_{0.63}\text{Nb}_{0.37}\text{O}_3$ (KTN)实验样品放在玛瑙钵体中研磨成粉, 采用 X 射线衍射仪(XRD, $\text{Cu K}\alpha_1$, Oxford struments X-Max20, 德国)分析样品

的晶体结构。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5610LV, 德国)观察样品单晶, 陶瓷的微观结构, 采用能谱分析仪(EDS, OXFORD, X-MaxN, 德国)对样品进行元素成分分析。

2 结果与讨论

图 1 为采用无籽晶固相法生长的 KTN 晶体样品的 SEM 照片, 生长出的细条状 KTN 晶体长度为 1.3 cm, 宽度为 1 mm。具体分别展示了多晶区、单晶区以及它们之间界面等处自然表面的微观形貌。由图 1a~图 1c 可知, 样品单晶与多晶区差异明显, 单晶晶粒粗大, 晶体自然表面呈层状堆积形貌, 暗示晶体以层状模式生长, 样品中多晶区则为多晶组织特征, 晶粒细小并且杂乱无章的堆叠分布在一起, 而单晶如同一根“钉子”牢牢的钉扎在陶瓷基体之中。晶体与多晶区接触紧密, 界面平直且规则, 晶体呈现出规则的几何外形。图 1b 和图 1c 分别为

晶体两侧与陶瓷区接触界面的放大图, 清晰地展示了晶体生长过程中形成的平直台阶, 这是因为晶体在生长过程中, 溶质分子或离子在驱动力的作用下, 会在晶体表面进行层状堆积排列。由于晶体各方向生长所需的驱动力大小不同, 导致不同方向的生长速率存在差异, 从而在晶体表面形成台阶状结构。这些台阶宛如“屋檐”般向外延展, 展示了单晶如何逐步吞噬并融合陶瓷区内散布的方形微小晶粒, 从而实现自身的生长。图 1d 和图 1e 分别为单晶区和陶瓷区的照片, 从陶瓷区中可以看出, 陶瓷中晶粒相互紧密堆积, 陶瓷中气孔少且较小, 平均晶粒尺寸约为 $0.38\ \mu\text{m}$ 。生长出的单晶平均尺寸为 $2.4\ \mu\text{m}$ 。在单晶区, 则能更加直观地感受到晶体区自然表面所展现出的致密层状结构, 这一特征正是晶体遵循层状生长模式的结果, 是由于自然外表面因生长原料供应缺乏而形成的、结构不完整的裸露面。

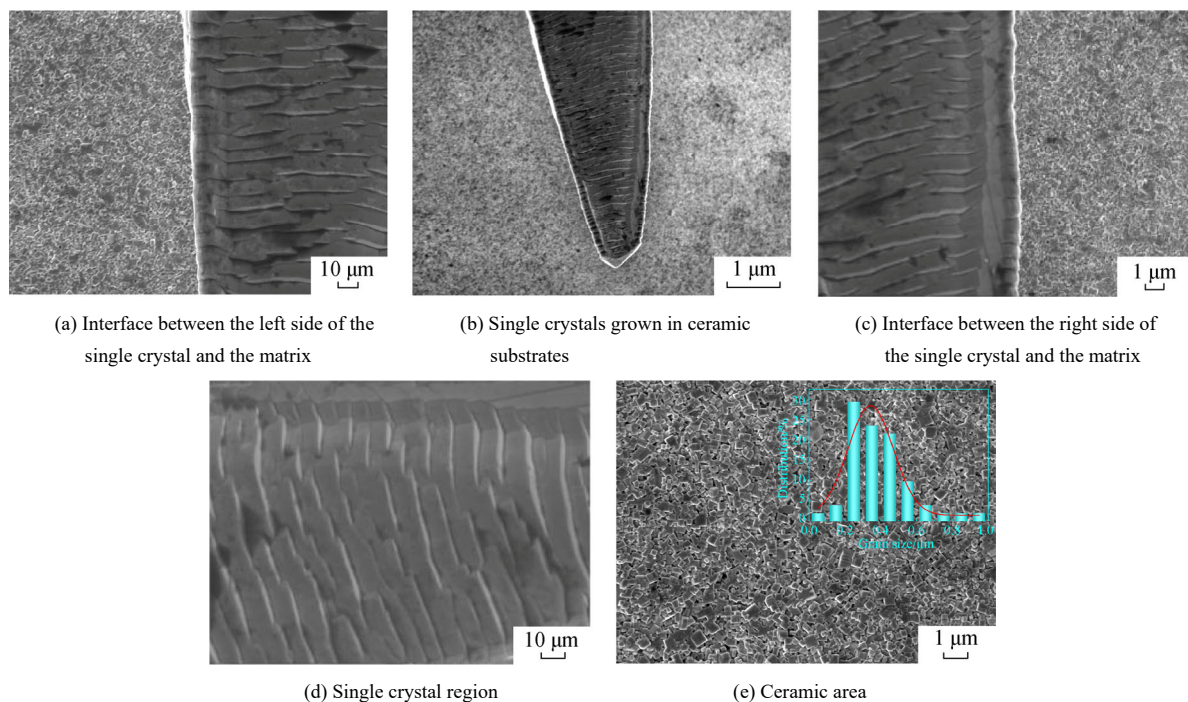


图 1 KTN 样品自然表面形貌 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of KTN sample natural surface morphology

由图 1b 和图 1d 可见, 通过固相法生长的 KTN 晶体, 其独特之处在于采用了一维方向上的层状堆积方式, 即晶体层层叠加, 最终汇聚成更为庞大的条状形态, 这一过程正是 KTN 晶体生长的关键所在。尤为引人注目的是, 单晶在长度方向的生长尖端呈现出了鲜明的“锥状”特征, 它揭示了条状晶粒在此特定方向上的生长速率明显区别于其他方向。

这是由于在实际生长过程存在着晶面能, 晶面能是晶体生长过程中的一个重要因素, 揭示了晶体表面原子排列的几何特征及其能量状态。晶体生长时, 晶面能的高低会调控原子在晶面上的吸附、扩散及结合过程的快慢, 进而对晶体的整体生长速率产生影响。具体而言, 具有较高晶面能的晶面, 由于其能量状态较高, 对原子的吸引和结合能力更强, 因

此生长速率相对较快。相反, 晶面能较低的晶面, 由于其能量状态较低, 对原子的吸引力较弱, 生长速率则相对较慢。在 KTN 晶体的生长中, (100) 和 (110) 晶面的晶面能及其生长速率共同决定了晶体的主要形态。晶面能越低, 该晶面的面积占比越大, 其生长速率却越慢; 反之, 晶面能越高, 生长速率则越快^[20]。而除了晶面能的影响外, 也可能由于生长基元中存在热振动起伏以及体系中溶质的分散不是绝对均匀^[21]所导致, 此外, 在较高的生长温度下表面反应速率有较大的提高, 扩散速率的增加则相对有限。这可能导致晶粒在某些方向上的生长速率加快, 而在其他方向上的生长速率相对较慢, 从而产生各向异性。而由于陶瓷基体局部成分不均匀以及烧结过程中吸收热量不同, 不同晶粒所获得的

驱动力与生长速率也有着差异, 因此条状晶粒在此特定方向上的生长速率明显区别于其他方向。在“锥状”结构指向的生长方向下, 晶体的生长方向遵循着层状排列的定向模式, 逐层向前推进, 这一过程与二维层状生长的理论相吻合。为了更深入地探索 KTN 晶体的生长模式, 进一步通过图 1c 和图 1d, 展示了径向生长界面的 SEM 照片以及单晶区表面的形貌特征。由图 1c 和图 1d 可见, 晶体在径向维度上遵循着二维层状累积的生长机制, 逐层向前推进。特别是在单晶区与陶瓷基体的交界边缘, 这一过程尤为显著, 表现为大尺寸晶粒逐渐将周边的小尺寸晶粒吞并融合。因此, 可以得出结论, KTN 条状晶体的生长通过二维层状堆积的方式实现的。

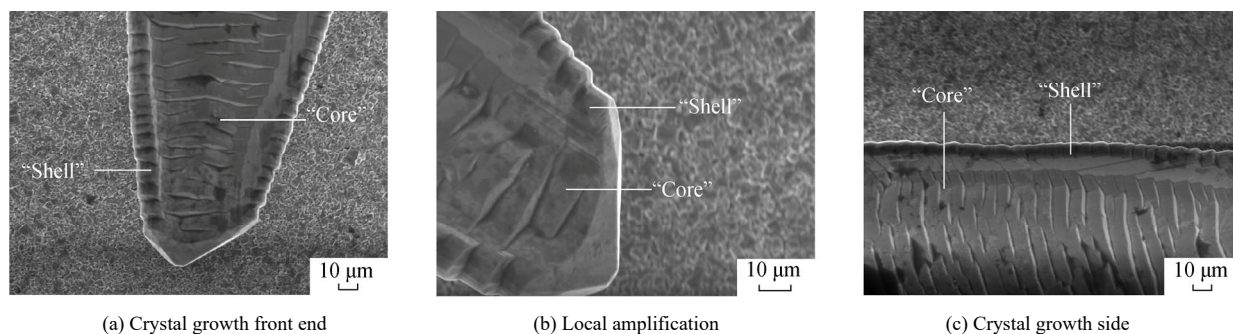


图 2 KTN 晶体的“壳-芯”结构 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of the “shell-core” structure of KTN crystal

此外, 值得注意的是, 由图 1a~图 1c 可见, 在粗大的条状晶体中, 除了上述的层状堆积结构外, 还呈现出一种类似于金属凝固形成的铸锭中的表层细晶区和中间柱状晶区的“壳-芯”结构: 外层“短且细的层状区”和中间“长且粗的层状区”。为了更清楚地观察到样品中的“壳-芯”结构, 图 2 给出了对应局部放大后的微结构照片。KTN 晶体中这种“壳-芯”结构的形成, 可以从晶体生长过程样品中的状态来解释, 首先, 在 KTN 晶体固相生长时, 晶体与多晶陶瓷基体间存在一个液相过渡区, 大的“芯”区晶体的生长, 就是通过小晶粒在液相中溶解再沉淀吸附到大晶体表面的机制实现的; 在晶体生长后期即冷却阶段, 液相过渡区将发生形核和长大, 由于与晶体间存在固-液界面, 单晶界面将诱导发生定向非均匀形核生长, 在单晶表面出现拓扑外延生长, 又由于冷却阶段的过冷度过大, 在有限的时间内晶粒的生长尺寸受限, 导致在原液相过渡区只得到较小的定向排列的晶粒, 从而形成“壳”层结构。总之, 在

KTN 晶体固相生长的过程中, 以二维层状堆积生长的晶体创建了具有不同共存界面几何形状的“壳-芯”结构。由图 2b 和图 2c 也可见, 以二维层状堆积生长的大 KTN 晶体被包围于细晶区的“壳”中, 使其“壳-芯”共存。

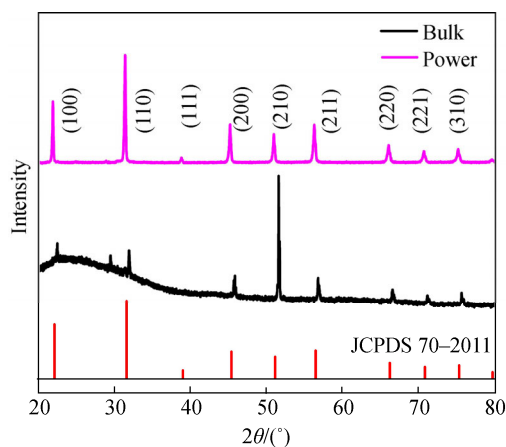


图 3 KTN 样品的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of KTN sample

为了进一步研究 KTN 样品的晶体结构, 图 3 为 KTN 样品粉末与块体自然表面的 XRD 谱。由图 3 可见, 通过与 KTN 的标准衍射谱(JCPDS 70-2011) 对比可以发现, KTN 粉末 XRD 结果说明, 所制备的 KTN 样品在室温具有纯的立方相钙钛矿结构。KTN 块体样品的自然表面的 XRD 结果表明, 样品中出现了(210)晶面的择优取向, 这是因为样品中出现了粗大的 KTN 晶体, 由于晶体的定向性, 导致

XRD 线条强度的变化。这也证明, 固相法 KTN 单晶的晶体结构没有改变, 并且晶体的裸露面为(210)晶面。从图 3 中(210)晶面很强的衍射线可以看出, 所制 KTN 晶体具有良好的结晶度^[18]。另外, 从 KTN 块体样品自然表面的 XRD 结果可知, 样品表面 XRD 谱中出现了个别较弱的杂峰, 这可能与测试样品表面吸附了少量其它杂质有关, 也可能是样品表面析出了少量 KTaO_3 杂相所导致的。

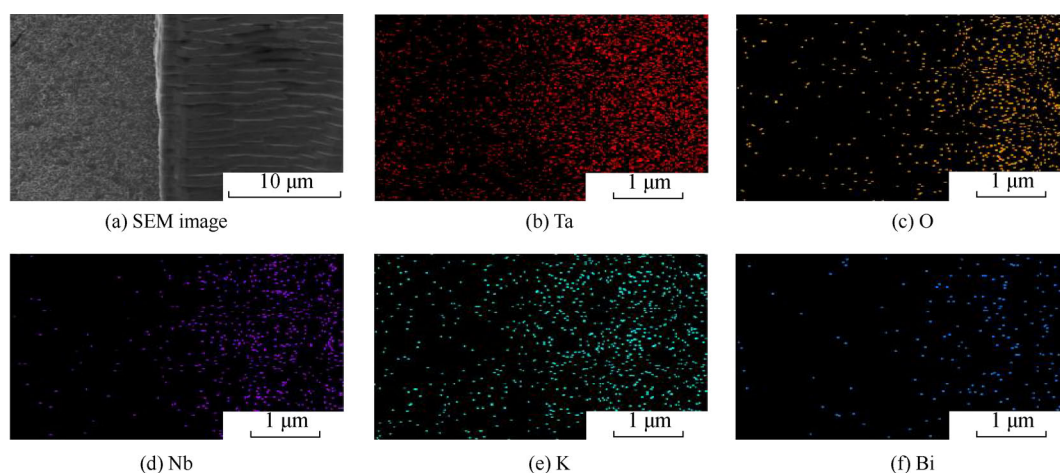


图 4 KTN 样品的 EDS 谱
Fig. 4 EDS spectra of KTN samples

表 1 KTN 样品的成分及元素摩尔分数
Table 1 Composition and mole fraction of elements in KTN samples

Sample	Mole fraction/%				
	Ta	O	Nb	K	Bi
Crystal region	16.85	62.11	8.59	11.98	0.47
Ceramic region	13.25	68.22	3.41	14.91	0.20

为了分析了解晶体中的各元素成分分布以及 Ta/Nb 元素的分凝程度, 对样品进行 EDS 分析测试, 图 4 为 KTN 样品的 EDS 能谱, 表 1 中列出了样品中各元素摩尔分数。KTN 晶体具有 ABO_3 钙钛矿结构, 其 B 位由 Ta^{5+} 或 Nb^{5+} 占据, A 位则由 K^+ 占据。由图 4 和表 1 可见, 首先, 无论是在晶体区还是陶瓷区, K 元素原子比均明显偏离配方, 存在不同程度的缺失, 这是由 K 元素的易挥发性导致的。其次, 样品中各元素在陶瓷区与单晶区的成分差异明显, B 位元素 Nb 和 Ta 在晶体中的含量明显高于在陶瓷基体中的, A 位元素 K 和 O 元素在晶体中的含量则小于在陶瓷基体中的, 这是因为 KTN 晶体的生长依赖于界面处液相过渡区内的原料运输、供应, 相对于 K 元素, Nb 和 Ta 元素均

不易挥发, 从而造成晶体中 A 位元素损失较多, B 位元素则缺失较少。由于 A 和 B 位, 特别是 A 位元素的严重失配, 根据缺陷化学理论, 因此在样品中也存在大量的氧空位, 这从样品中 O 位的原子比远低于配方中的比例得到证实。因此, 相比而言, 就形成了上述陶瓷区和晶体区各元素原子比的变化以及与配方的差异。另外, 由于 KTN 晶体在结晶过程中, 由于 Ta^{5+} 和 Nb^{5+} 具有类似的化学性质和离子半径, 两者可以占据晶体中的同一位置而相互取代, 在晶体生长过程中二者在熔体中的结晶能力, 即分凝效应是不同的, Ta^{5+} 和 Nb^{5+} 的结晶能力存在差异^[11], 导致样品中各元素的比例与配方不同, 也会影响晶体的分凝程度。最后, 从样品成分测试结果可知, Bi 元素, 除了发挥了助熔剂的作用外, 还进入了 KTN 晶格, 并且在晶体中的含量要高于在陶瓷基体中的含量, 这可能与 Bi 元素的高扩散速率有关。

目前, 对于这种晶粒异常长大的现象, 已经有学者提出了相关的模型与机制进行说明, 如杂质或溶质拖曳机制^[22-23]、界面能与迁移各向异性机制^[24-25]、第二相颗粒或孔洞拖曳机制^[26-27]、液相

膜辅助机制^[28–29]等。溶质拖曳机制认为, 溶质原子通过局部干扰与晶界迁移有关的基体原子的集体重排来影响晶界迁移。当溶质原子的钉扎力局部减弱时, 溶质原子会热激活, 进而导致晶粒异常长大。然而, 这一机制并不适用于单相体系。界面能与迁移各向异性机制则指出, 晶体位向的变化会引起生长平面的界面能发生变化, 而这种界面能的变化直接影响界面形貌的改变。在晶粒的界面迁移过程中, 存在着一种现象, 即某些特定的界面相较于其他界面展现出了更高的迁移速率以及更大的能量释放或吸收能力^[30], 这一机制目前已应用于枝晶生长的研究中。液相膜辅助机制则认为, 晶界间存在湿润的液相膜, 液相膜有助于在生长晶体周围维持受控的过饱和度, 从而促进高质量晶体的成核与生长。均匀且湿润的液相膜能够加速晶界迁移, 导致晶粒异常长大^[29]。基于前文深入的分析与所探讨的模型机制, 可以得出结论: KTN 基条状单晶在其长度方向上, 展现出了典型的二维层状堆积生长模式。这一发现不仅揭示了单晶生长过程中的一个关键特征, 也为进一步理解 KTN 材料的晶体结构和生长机理提供了重要线索。而晶体固有的各向异性特性, 使其在生长过程中沿长度方向与径向上的表现呈现出显著差异。基于此, 界面能与界面迁移的各向异性理论能够应用于这一体系, 从而解释晶体的生长。此外, 由于 K 元素、Bi 元素和 Li 元素的加入, 促进了液相的形成, 有利于原子的迁移。在小晶粒中, 溶解于液相的溶质原子更容易扩散到能级较低的大晶粒表面, 从而推动晶体的持续生长。当然, 少量大晶粒中的原子也会溶解于液相中, 但由于粘结效应的存在, 这些来自大晶粒的原子会获得部分能量, 使其能量高于原先大晶粒中的原子, 进而沉淀回大晶粒上, 进一步促进大晶粒的生长。而由温度对晶体生长动力学可知, 高温条件下原子或分子的热运动加剧, 促进了晶体界面的迁移和晶粒的扩展。根据晶粒二维生长公式^[31]:

$$R \cong v_{st} \exp\left(-\frac{\pi\Omega\varepsilon^2}{6\Delta GhkT}\right) \quad (1)$$

其中: R 为晶粒的生长速率; v_{st} 生长核的步进速率; Ω 为摩尔体积; ε 为原子核的自由能; ΔG 为晶粒生长的驱动力; h 为原子核的步长; k 为 Boltzmann 常数; T 为温度。由于样品内部存在较大的温度波动, 因此样品内部更容易获得足够的驱动力 ΔG 。驱动力 ΔG 越大, 晶粒生长的速率就越快。

3 结论

以 LiBiO_3 为助熔剂、采用固相法制备了 $\text{K}_{1.05}\text{Ta}_{0.63}\text{Nb}_{0.37}$ (KTN, 铌铯酸钾)样品, 探讨了采用无籽晶固相法实现该体系陶瓷预制体的单晶化。实验结果表明, 采用上述方法可以获得肉眼可见的、细条状的 KTN 单晶。所获 KTN 单晶以二维层状堆积方式生长, 并具有立方相钙钛矿结构。条状晶体中形成了由外层短且细的层状区和中间长且粗的层状区构成的“壳-芯”结构, 晶体的裸露面为(210)晶面。晶体中各元素分配较为均匀, 但存在一定程度的成分失配。在 KTN 基单晶的生长过程中, 随着温度的逐渐升高, 首先观察到细条状单晶数量的增加。然而, 当生长温度继续攀升至过高水平时, 单晶的数量逐步减少。并且, 过高的温度导致了陶瓷基体易碎。结合晶体二维生长理论、液相辅助机制以及界面能与界面迁移的各向异性理论, 可以深入解释 KTN 晶体的无籽晶固相生长机制。这一机制的核心在于, 通过液相的辅助作用, 促进了晶体在二维平面上的有序扩展, 同时, 界面能的差异及其迁移的各向异性特性, 在无需籽晶引导的情况下, 引导了晶体生长的方向和形态, 从而实现了 KTN 晶体的无籽晶固相生长。

参考文献:

- [1] TASNÁDI F, ALLING B, HÖGLUND C, et al. Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 104(13): 137601.
- [2] JIAO H X, WANG X D, WU S Q, et al. Ferroelectric field effect transistors for electronics and optoelectronics[J]. *Appl Phys Rev*, 2023, 10(1): 011310.
- [3] SUN E W, CAO W W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 65: 124–210.
- [4] 黄非. 组分调控铌铯酸钾晶体压电/铁电及电卡性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
HUANG Fei. Composition control of piezoelectric/ferroelectric and electrical card properties of potassium tantalate niobate crystal[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [5] WANG B K, TIAN X X, XU Z, et al. Preparation and performances of KNN-based lead-free transparent ceramics[J]. *Acta Phys Sin*, 2012, 61(19): 197703.
- [6] TAN P, TIAN H, MAO C Y, et al. Field-driven electro-optic dynamics of polar nanoregions in nanodisordered $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystal[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(1): 012903.
- [7] IMAI T, SASAURA M, NAKAMURA K, et al. Crystal growth and electro-optic properties of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ [J]. *NTT Technical Review*, 2007, 5(9): 1–8.
- [8] REISMAN A, TRIEBWASSER S, HOLTZBERG F. Phase diagram of the system KNbO_3 – KTaO_3 by the methods of differential thermal and

- resistance analysis[J]. *J Am Chem Soc*, 1955, 77(16): 4228–4230.
- [9] RYTZ D, SCHEEL H J. Crystal growth of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0.04$) solid solutions by a slow-cooling method[J]. *J Cryst Growth*, 1982, 59(3): 468–484.
- [10] TRIEBWASSER S. Study of ferroelectric transitions of solid-solution single crystals of KNbO_3 – KTaO_3 [J]. *Phys Rev*, 1959, 114(1): 63–70.
- [11] 王旭平. KTN 系列晶体的生长及其性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2008.
- WANG Xuping. Study on growth and properties of KTN series crystals[D]. Jinan: Shandong University, 2008.
- [12] 王旭平, 王继扬, 刘冰, 等. 二次电光材料钽铌酸钾系列晶体研究进展[J]. *中国材料进展*, 2019, 38(12): 1159–1168.
- WANG Xuping, WANG Jiyang, LIU Bing, et al. *Mater China*, 2019, 38(12): 1159–1168.
- [13] 江民红, 倪双阳, 姚小玉, 等. 固相晶体生长技术的发展——从籽晶诱导到无籽晶生长[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(6): 965–978.
- JIANG Minhong, NI Shuangyang, YAO Xiaoyu, et al. *J Synth Cryst*, 2020, 49(6): 965–978.
- [14] 江民红, 李文迪, 秦林峰, 等. 钛酸根基无铅压电陶瓷预制体单晶化研究[J]. *桂林电子科技大学学报*, 2020, 40(4): 366–372.
- JIANG Minhong, LI Wendi, QIN Linfeng, et al. *J Guilin Univ Electronic Technol*, 2020, 40(4): 366–372.
- [15] 江民红, 刘心宇, 邓满姣. 铌酸钾钠织构陶瓷与铌酸钾钠单晶的制备方法[P]. *CN Patent*, 101913868A. 2010–12–15.
- [16] 宋嘉庚, 江民红, 李林, 等. 无籽固相法生长的 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 基压电单晶预合成工艺、结构与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(9): 1271–1279.
- SONG Jiageng, JIANG Minhong, LI Lin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(9): 1271–1279.
- [17] 张钊伟, 江民红, 李林, 等. Ta、Mn 共掺铌酸钾钠基压电单晶的无籽晶固相生长、结构和电学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(9): 2358–2365.
- ZHANG Zhaowei, JIANG Minhong, LI Lin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(9): 2358–2365.
- [18] LIU H R, KORUZA J, VEBER P, et al. Orientation-dependent electromechanical properties of Mn-doped $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ single crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 109(15): 152902.
- [19] LIU H R, VEBER P, RÖDEL J, et al. High-performance piezoelectric $(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb})\text{O}_3$ single crystals by oxygen annealing[J]. *Acta Mater*, 2018, 148: 499–507.
- [20] 谭鹏. 钽铌酸钾单晶生长与动态电光性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- TAN Peng. Study on growth and dynamic electro-optical properties of potassium tantalate niobate single crystal[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [21] 毕伟辉. 有机金属卤化物钙钛矿单晶生长调控及光电性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- Bi Weihui. Growth regulation and photoelectric properties of organic metal halide perovskite single crystal[D]. Changchun: Jilin University, 2022.
- [22] ARZT E, SCHULTZ L. New materials by mechanical alloying techniques[J]. *Mater Manuf Process*, 1991, 6(4): 733–736.
- [23] ABBRUZZESE G, BUCCIONI M. Theory of grain growth in the presence of atoms drag effects[M]//*Materials Science Forum*. Stafa: Trans Tech Publications Ltd., 2007: 1005–1012.
- [24] ANDERSON M P, SROLOVITZ D J, GRETT G S, et al. Computer simulation of grain growth—I. Kinetics[J]. *Acta Metall*, 1984, 32(5): 783–791.
- [25] ROLLETT A D, SROLOVITZ D J, ANDERSON M P. Simulation and theory of abnormal grain growth—Anisotropic grain boundary energies and mobilities[J]. *Acta Metall*, 1989, 37(4): 1227–1240.
- [26] RIOS P R. Abnormal grain growth development from uniform grain size distributions[J]. *Acta Mater*, 1997, 45(4): 1785–1789.
- [27] GLADMAN T. The theory and inhibition of abnormal grain growth in steels[J]. *JOM*, 1992, 44(9): 21–24.
- [28] HIBBARD G D, MCCREA J L, PALUMBO G, et al. An initial analysis of mechanisms leading to late stage abnormal grain growth in nanocrystalline Ni[J]. *Scr Mater*, 2002, 47(2): 83–87.
- [29] DILLON S J, TANG M, CARTER W C, et al. Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science[J]. *Acta Mater*, 2007, 55(18): 6208–6218.
- [30] 王方志, 王理林, 林鑫, 等. 界面能各向异性对晶体生长的影响及其测量方法[C]. 陕西省机械工程学会第九次代表大会, 2009: 5.
- [31] MING N B. Defect mechanisms of crystal growth and their kinetics[J]. *J Cryst Growth*, 1993, 128(1–4): 104–112.

Growth and Structure of Potassium Tantalum-Niobium Oxide Crystals by Seed-Free Solid-State Growth

SONG Jianwei, JIANG Minhong, OUYANG Yujiao, ZENG Yujiao, XU Yuan, CAO Shixuan

(School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Extend Abstract

Introduction The solid solution structures of potassium tantalum niobate (*i.e.*, $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, KTN) crystals are investigated, which are formed by the solid solution of potassium tantalate (KTaO_3) and potassium niobate (KNbO_3). The KTN crystals exhibit superior piezoelectric, ferroelectric and electro-optic properties. However, a difficulty in preparing large-sized, high-quality KTN crystals restricts their practical applications. Some studies indicate that the Curie temperature of potassium tantalum niobate single crystals with a composition of $\text{KTa}_{0.63}\text{Nb}_{0.37}\text{O}_3$ is near room temperature. Currently, single crystals of solid solutions are mostly grown by a melt method. The seedless solid-phase crystal growth technique is a method for growing single crystals in the solid-phase without the need for artificially introduced seed crystals. This method offers some advantages such as low cost, simplicity in process, and short growth cycles, providing a novel approach to crystal growth and demonstrating an application potential. This paper was to investigate the growth of potassium tantalum niobate single crystals by a seedless solid-phase technique, to expand the application scope of

crystal growth and obtain an effective pathway for preparing potassium tantalum niobate single crystals. In addition, the mechanism of the transformation from KTN ceramic preforming to single crystals and delving into the this transformation was also discussed.

Methods High-purity K_2CO_3 (99.0%, in mass, the same below), Nb_2O_5 (99.5%), Li_2CO_3 (98.0%), Bi_2O_3 (99.0%), and Ta_2O_5 (99.5%) were selected as raw materials, and 0.3% (in mole fraction) of LiBiO_3 was used as a flux. In the preparation by a seedless solid-phase method, the raw materials with anhydrous ethanol were placed in a nylon jar with zirconia balls as grinding media. The mixture was then ground in a ball mill for 24 h. After drying, dried powdered material was pre-fired at 750°C for 10 h. After pre-firing, the powdered material was further ground for 24 h. The dried powdered material was sieved, and then pressed into a circular shaped preform with a diameter of 20 mm and a thickness of approximately 2–3 mm at 100 MPa. The circular green preform was sintered in a box-type resistance furnace at $1168\text{--}1198^\circ\text{C}$ for 21 h to ensure that the green preform could be fully sintered and converted into the desired crystal structure. After sintering, the furnace temperature was slowly reduced to room temperature at a rate of $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$. The crystal structure of the samples was analyzed using X-ray diffraction (XRD). The microstructure of the single crystals and ceramics was determined by scanning electron microscopy (SEM), and the elemental composition of the samples was characterized by energy-dispersive spectroscopy (EDS).

Results and discussion The KTN single crystals grow in a layered mode, with a close contact between the crystals and the polycrystalline regions, featuring flat interfaces and regular geometric shapes. In the growth process, solute molecules or ions arrange in layered stacks on the crystal surface under the action of driving forces. There are differences in growth rates due to the different driving forces required for growth in various directions, leading to the formation of stepped structures on the crystal surface. The single crystals gradually engulf and integrate with the dispersed micro-grains in the ceramic region to achieve their growth. However, crystal surface energy exists during the actual growth process. The crystal planes with a higher surface energy have more intense attraction and binding capabilities for atoms, resulting in faster growth rates. In the growth of KTN crystals, the surface energy and growth rates of the crystal planes (100) and (110) jointly determine the main morphology of the crystals. The growth direction of the crystals follows a directional pattern of layered arrangement, and the crystals follow a two-dimensional layered accumulation growth mechanism in the radial dimension. The growth of KTN strip-shaped crystals is achieved through two-dimensional layered accumulation. In the solid-phase growth of KTN crystals, the crystals grown by two-dimensional layered accumulation create a "shell-core" structure with different coexistence interface geometries. The large KTN crystals grown by two-dimensional layered accumulation are enclosed within the "shell" of the fine grain region, resulting in their "shell-core" coexistence. The XRD patterns of the natural surface of the KTN bulk sample indicate a preferred orientation of the crystal plane (210). The addition of K, Bi, and Li elements promotes the formation of the liquid phase, which facilitates the atom migration and thereby drives the continuous growth of the crystals.

Conclusions The strip-shaped KTN single crystals were prepared as LiBiO_3 was used as a flux, and the single crystallization of ceramic preforms in this system via the seed-free solid-state crystal growth was explored. The obtained KTN single crystals grew in a two-dimensional layered stacking manner and possessed a cubic perovskite structure. A "shell-core" structure was formed within the strip-shaped crystals, consisting of outer layers that were short and fine, and inner layers that were long and coarse. The exposed surface of the crystals was the crystal plane (210). Based on the theory of two-dimensional crystal growth, liquid-phase-assisted mechanisms, and the anisotropy of interfacial energy and interfacial migration, the mechanism of seed-free solid-state crystal growth of KTN crystals was analyzed. This mechanism was the promotion of ordered expansion of the crystals on a two-dimensional plane through the auxiliary action of the liquid phase. Also, the differences in interfacial energy and the anisotropic nature of their migration without the need for seed crystal guidance could intervene the direction and morphology of crystal growth, thereby achieving the seedless solid-phase growth of KTN crystals.

Keywords niobate; potassium sodium tantalate niobate crystal; seed-free solid-state; crystal growth; abnormal grain growth