

弛豫铁电体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 的相变*

包鹏 戴玉蓉 李伟 沈惠敏 朱劲松 王业宁

(南京大学物理系固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

摘要 测量了 $(1-x\%)$ 镁铌酸铅 $-x\%$ 钛酸铅 ($1 \leq x \leq 11$) (简称 PMNT x) 陶瓷样品的介电常数、内耗和 Young's 模量. 观测到在 T_m 温度附近, 即在介电常数达到最大值时, 出现一个内耗峰, 并且模量发生软化. 这反映了极化纳米微畴的弛豫. 对于 PMNT x ($5 \leq x \leq 11$) 的样品, 在 T_m 温度以下的某个温度出现附加的内耗峰和 Young's 模量的异常, 表明样品中发生了自发的弛豫铁电到铁电 (简称 R-F) 的相变. 对 R-F 相变的机制进行了讨论.

关键词 弛豫铁电体, 内耗, Young's 模量

中图分类号 O469, O482.1 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)11-1160-03

PHASE TRANSITION OF RELAXOR FERROELECTRIC $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ CERAMICS

BAO Peng, DAI Yurong, LI Wei, SHEN Huimin, ZHU Jinsong, WANG Yening

National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093

Correspondent: ZHU Jinsong, professor, Tel: (025)3593202, E-mail: wyn@netra.nju.edu.cn.

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.90207027) and National Key

Basic Research and Development Programme of China (No.2002CB613300)

Manuscript received 2003-07-09

ABSTRACT The dielectric constant, internal friction and Young's modulus of $(1-x\%)$ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\%\text{PbTiO}_3$ ($1 \leq x \leq 11$) (PMNT x) ceramics have been measured. Internal friction (IF) peak and Young's Modulus (E) softening around the temperature T_m , where the dielectric permittivity reaches maximum, were observed. It can be explained by the relaxation of the polar nano-regions (PNRs). What's more, for PMNT x ($5 \leq x \leq 11$) a spontaneous relaxor-ferroelectric (R-F) phase transition is evidenced by an additional IF peak and an anomaly of Young's modulus appearing at the temperature below T_m . The mechanism of R-F phase transition is discussed.

KEY WORDS relaxor ferroelectric, internal friction, Young's modulus

钙钛矿材料镁铌酸铅 (PMN) 是一种典型的弛豫铁电体材料. PMN 基材料显示了高的介电常数、大的热电和压电系数以及巨大的电致伸缩效应, 因此受到广泛的注意^[1]. 与频率有关的宽的介电常数的最大值 (对 1 kHz, $T_m=265$ K) 不对应于结构相变. 实际上, PMN 的平均结构直到 5 K 都保持立方相^[2].

一般认为, PMN 及其它弛豫铁电体材料都是高度非均匀的材料. 化学有序的纳米微区和三方结构的极化纳米微畴同时存在于 PMN 中, 到目前为止它们之间的关系还是不很清楚^[2-6]. PMN 与钛酸铅 (简称 PT) 掺杂可以

形成 $(1-x\%)$ 镁铌酸铅 $-x\%$ 钛酸铅 (PMNT x) 固溶体. 随着 PT 含量的增加, PMNT x 将会从弛豫铁电体相连续地变化到正常的铁电体相 ($x > 35$)^[2]. 在 $13 \leq x < 35$ 范围, 自发的弛豫铁电到铁电的相变 (R-F) 将会在无外加电场的情况下发生^[7]. Bidault 等人^[8] 报道, 在 PMNT10 中也发现了这种自发的 R-F 相变. 最近, Dkhil 等^[9] 报道了通过高分辨 X 射线衍射和中子衍射, 观察到 PMNT10 样品在 285 K 发生立方到长程三方相的结构相变. 另外, Ye 等人^[10] 通过高分辨同步 X 射线衍射证明, 用 Ti^{4+} 离子替代 4% 的 B 位 ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$)⁴⁺ 离子会导致三方相的出现. 已知内耗和 Young's 模量测量对结构相变和弛豫过程很敏感. 本工作测量了 PMNT x ($1 \leq x \leq 11$) 的内耗和 Young's 模量, 在 $x \geq 5$ 的样品中确实发现了自发的弛豫铁电到铁电的 R-F 的相变. 本文的结果有助于加深对自发的弛豫铁电到铁电相变的理解.

* 国家自然科学基金项目 90207027 和国家重点基础研究发展规划项目 2003CB613300 资助

收到初稿日期: 2003-07-09

作者简介: 包鹏, 男, 1978 年生, 博士生

1 实验方法

采用两步法制备 $PMNT_x(x=1, 3, 5, 7, 9$ 和 $11)$ 陶瓷样品, 所用原材料的纯度高于 99.9% ^[11]. 为防止焦绿石相出现, MgO 过量 5% . 样品在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h , 用铬酸铅来形成铅气氛防止 Pb 的挥发. 图 1 给出的 X 射线衍射结果表明, $PMNT_7$ 样品是纯的钙钛矿相结构. Ag 被真空蒸镀到样品的上、下表面作为电极. 介电测量使用的是 HP 4194A 阻抗分析仪, 温度范围为 $170-450\text{ K}$. 用 PJ-I 型音频内耗仪测量样品的力学性能, 样品被放置在真空腔中, 温度变化范围为 $90-350\text{ K}$, 测量频率约为 1 kHz ^[12].

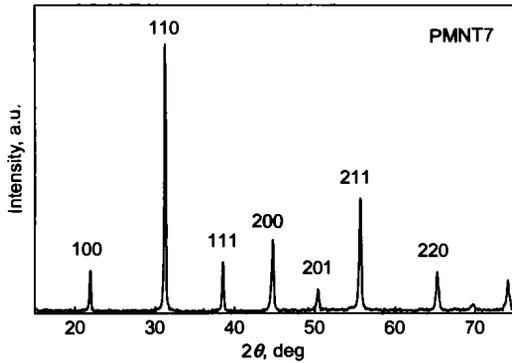


图 1 $PMNT_7$ 样品的 X 射线衍射实验结果

Fig.1 X-ray diffraction pattern of $PMNT_7$ at room temperature

2 实验结果及讨论

图 2 给出了 $PMNT_x$ 样品的介电常数的温度和频率的依赖关系. 如图 2 中所示, 所有组分的样品的介电常数的曲线和纯的 PMN 样品的类似, 这也是长期以来 $PMNT_x(x < 13)$ 一直被看作是典型的弛豫铁电体材料的原因. 介电常数的峰值温度 T_m 随着 PT 含量的增加上升, 而介电弥散的程度减弱. 这表明 $PMNT_x$ 的弛豫特性随着 Ti^{4+} 的掺杂而变弱. $PMNT_1, 3, 5, 7, 9$ 和 11 样品在 100 Hz 时的峰值温度分别为 $258, 262, 267, 282, 290$ 和 302 K . 介电曲线上除了宽的介电峰外未见任何异常. 所以从介电结果, 在 $PMNT_x(x \leq 11)$ 样品中看不出有自发的 $R-F$ 相变的迹象.

图 3 给出了 $PMNT_x$ 样品的内耗和 Young's 模量相对变化的温度依赖关系. 如图 3a 所示, 所有样品的内耗在 T_m 温度附近都有明显的下降. 这和弛豫铁电体的介电损耗随温度变化的行为十分相似. 图中还可以看出 $PMNT_5, 7, 9$ 和 11 在略低于此温度的某一温度出现一个转折, 其实, 它是叠加在宽的、平缓的内耗背景上的一个小峰. 对 $PMNT_5$ 样品中, 这个峰很小; 但是对 $PMNT_{11}$ 样品, 这个峰却十分的明显. 事实上, 在 $PMNT_{13}$ 和 $PMNT_{23}$ 的样品中观察到与此对应的峰, 并且知道这些峰是自发的

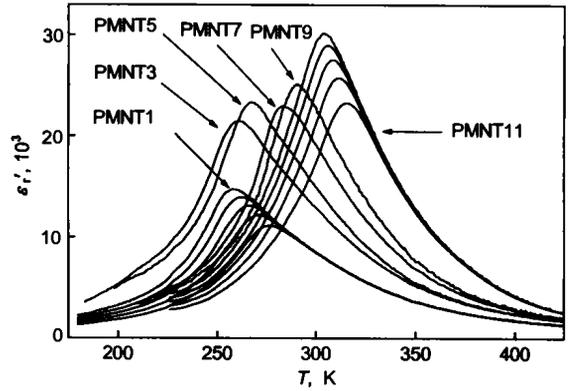


图 2 $PMNT_x$ 样品介电测量结果

Fig.2 Dielectric permittivity as a function of temperature and frequency. Frequency dependence of permittivity for $PMNT_3, 5, 7, 9$ not shown in this figure and the measurement frequencies for $PMNT_1$ and $PMNT_{11}$ to be $100\text{ Hz}, 1\text{ kHz}, 10\text{ kHz}, 100\text{ kHz}$, and 1 MHz (from up to down) respectively

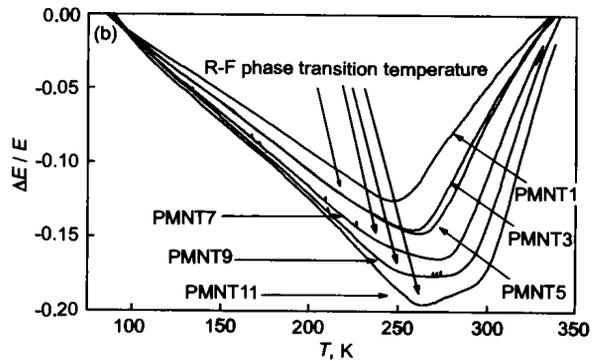
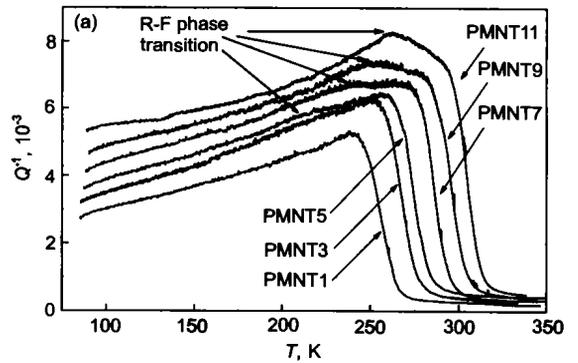


图 3 $PMNT_x$ 样品的内耗和 Young's 模量测量结果

Fig.3 Temperature dependences of internal friction Q^{-1} (a) and relative variation of Young's modulus, $\Delta E/E$ (b) for $PMNT_x$ (The Young's modulus of each sample at temperature 90 K is used as references respectively)

$R-F$ 相变对应的相变峰, 并且起源于周期性外力下新相相界面的运动或者新相的涨落^[13]. 对于 $PMNT_5, 7, 9$ 和 11 样品 $R-F$ 的相变温度分别为 $220, 234, 248$ 和 263 K . 在 $PMNT_1$ 和 3 的样品中, 在 T_m 温度以下, 内

耗曲线上看不出任何的异常. 如图 3b 所示, PMNT1 和 PMNT3 的 Young's 模量在内耗达到最大值的温度附近达到它的最小值. Young's 模量的软化是反映了极化纳米微畴的出现和弛豫, 而它在低温的上升反应了极化纳米微畴的“冻结”. 这和对弛豫铁电材料的介电谱的研究建立起来的图像^[14]是一致的. 但是 PMNT5 和 PMNT7 的 Young's 模量的曲线在内耗曲线出现附加的内耗峰的温度发现了有一个转折. 这个转折在 PMNT9 中变成一个大的转折并且在 PMNT11 的样品中它变成了谷底. 在这一温度内耗和 Young's 模量异常明确地证实 PMNT5, 7, 9 和 11 样品中存在着自发的 R-F 相变.

极化纳米微畴是理解弛豫铁电体的关键^[1,15]. 极化纳米微畴的动力学弛豫将会影响弛豫铁电体的介电常数和 Young's 模量. 若 Young's 模量只受极化纳米微畴的影响, 则它将在同频率的介电常数峰值的温度出现一个最小值, 这已在另文^[13]详细讨论过. 在 PMNT1 和 3 中的确是这样的. 尽管本文作者在 PMNT5 和 7 中观察到自发的 R-F 相变, 但是这些相变都很弱, 所以它对内耗和 Young's 模量的影响比较小. 内耗曲线只出现一个小峰, 而 Young's 模量只出现一个小的转折. 这可能表明弛豫铁电相和铁电相的自有能差别较小或者相变只在样品中部分地发生. 在 PMNT9 和 11 中, R-F 相变对内耗和 Young's 模量的影响十分明显, 但是对介电性能的影响却未观测到. 表明内耗和 Young's 模量是一种研究相变的十分灵敏的手段. 从图 3 还可以看出, 内耗的峰值和 Young's 模量的软化量随着 PT 含量的增加而变大. 这表明, 随着 PT 含量的增加, PMNT 样品中出现了更多的极化纳米微畴. 这是因为 PT 比 PMN 有着更强的极化能力, 而且 Ti^{4+} 对 B 位 $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})^{4+}$ 离子的替换会减弱随机场效应. 换言之 PT 的增加将有助于极化纳米微畴的成核.

极化纳米微畴的相互作用常常被用来解释 R-F 相变, 认为在相变温度 T_c 以下, 它们之间的相互作用足够强导致了铁电长程序的建立. 亦即 R-F 相变可以被看作是有序-无序型的相变. 有序无序型相变和软模导致的位移型相变是完全不同. 到目前为止, 有很多实验事实与前一种观点矛盾, 而支持后面的一种观点. 在纯 PMN 的中子非弹性散射实验中观测到, 在顺电相 Brillouin 中心区横光学模软化, 且在 220 K 以下这个过阻尼软模重新出现^[16,17]. Ye 等人在 PMNT5 中观测到晶格参数的突变, 这也不能用 PRNs 的有序-无序过程来解释. Sarama 等人^[18]报道, PMNT 中 R-F 相变的 T_c 随外加压力的变化与通常位移型铁电相变的变化规律相同. 在

文献 [13] 中报道了 PMNT13, 23 和 33 的与 R-F 相变相关的力学性质, 并且认为 R-F 相变的实质是 PMNT x 中的顺电基底发生了顺电到铁电相的相变.

3 结论

测量了 PMNT x 的介电常数、内耗和 Young's 模量. 在 T_m 附近观测到内耗峰和 Young's 模量的软化, 这是由极化纳米微畴的弛豫引起的. 并且, 在 PMNT5, 7, 9 和 11 中, 分别在 220, 234, 248 和 263 K 观测到与自发的 R-F 相变相联系的一个内耗峰和 Young's 模量的异常. 本文作者认为弛豫铁电体中的 R-F 相变可以用弛豫铁电体中的母相基底发生了位移型的顺电-铁电的相变来解释.

参考文献

- [1] Cross L E. *Ferroelectrics*, 1987; 76: 241
- [2] Bonneau P, Garnier P, Calvarin G, Husson E, Gavarrri J R, Hewat A W, Morell A. *J Solid State Chem*, 1991; 91: 350
- [3] Arndt H, Sauerbier F, Schmidt G, Shebakov L A. *Ferroelectrics*, 1988; 79: 145
- [4] Husson E, Chubb M, Morell A. *Mater Res Bull*, 1989; 23: 357
- [5] Chen J, Chan H M, Harmer M P. *J Am Ceram Soc*, 1989; 72: 593
- [6] Boulesteix C, Varnier F, Lebria A, Husson E. *J Solid State Chem*, 1994; 108: 141
- [7] Bidault O, Husson E, Morell A. *J Appl Phys*, 1997; 82: 5674
- [8] Bidault O, Licheron M, Husson E, Calvarin G, Morell A. *Solid State Commun*, 1996; 98: 765
- [9] Dkhil B, Kiat J M, Calvarin G, Baldinozzi G, Vakhrushev S B, Suard E. *Phys Rev*, 2002; 65B: 024104
- [10] Ye Z G, Bing Y, Gao J, Bokov A A, Stephens P, Noheda B, Shrine G. *Phys Rev*, 2003; 67B: 104104
- [11] Swart S L, Shrout T R. *Mater Res Bull*, 1982; 17: 1245
- [12] Yan F, Chen X B, Bao P, Wang Y N. *J Appl Phys*, 2000; 87: 1453
- [13] Bao P, Yan F, Li W, Dai Y R, Shen H M, Zhu J S, Wang Y N, Chan Helen L W, Choy Chung-Loong. *Appl Phys Lett*, 2002; 81: 2059
- [14] Levstik A, Kutnjak Z, Filipic C, Pirc R. *Phys Rev*, 1998; 57B: 11204
- [15] Burns G, Dacol F H. *Phys Rev*, 1983; 28B: 2527
- [16] Gehring P M, Wakimoto S, Ye Z G, Shirane G. *Phys Rev Lett*, 2002; 87: 277601
- [17] Wakimoto S, Stock C, Birgeneau R J, Ye Z G, Chen W, Buyers W J L, Gehring P M, Shirane G. *Phys Rev*, 2002; 65B: 172105
- [18] Samara G A, Venturini E L, Schmidt V H. *Phys Rev*, 2001; 63B: 184104