

# 掺钛铌镁酸铅铁电体的自发和场诱导相变\*

樊慧庆 张良莹 姚 熹

(西安交通大学)

**摘 要** 测试了掺钛铌镁酸铅系列铁电陶瓷介电和热释电温度谱,观察到自发和场诱导正常铁电体-弛豫型铁电体-顺电体相互转变的现象,在分析这一相变的特点和相应结构特征的基础上,提出弛豫型铁电体纳米极性微区的动态结构模型,结合 Vögel-Fulcher 关系拟合介电常数的峰值温度  $T_m$  与频率  $\omega$  数值,得到与模型一致的结论.

**关键词** 铁电陶瓷 介电和热释电谱 相变 纳米极性微区

**分类号** TN304

## SPONTANEOUS AND FIELD-INDUCED PHASE TRANSITION IN Ti DOPED $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ FERROELECTRICS

FAN Huiqing\*\* ZHANG Liangying YAO Xi

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

**ABSTRACT** Dielectric response and pyroelectric current as a function of temperature for  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$ , designated as  $\text{PMNT}(1-x)/x$ ) ferroelectric ceramics were carefully measured. Spontaneous and field-induced normal ferroelectric-relaxor ferroelectric-paraelectric phase transition can be observed clearly. Based on the structural characteristics of this perovskite ferroelectric system, a dynamic structural model for polar nano-microregions (PNMR) was proposed. Using Vögel-Fulcher relation, the temperature at the dielectric permittivity maximum and the frequency can be fitted very well.

**KEY WORDS** ferroelectric ceramics, dielectric and pyroelectric response, phase transition, polar nano-microregion

自 50 年代发现以铌镁酸铅为代表的弛豫型铁电体 (relaxor ferroelectrics) 以来<sup>[1]</sup>, 人们对弛豫型铁电体弥散相变行为进行了深入研究<sup>[2~4]</sup>, 为固体相变和临界现象的理论研究提供了一类典型的模型材料. 在理论研究中先后形成了一系列的模型, 如极化热涨落、结构涨落、组份涨落、超顺电及宏畴-微畴转变、有序-无序、自旋玻璃等等<sup>[5,6]</sup>, 大部分模型都注意到纳米极性

\* 国家自然科学基金资助项目 59232042. 1997 年 9 月 15 日收到初稿; 1998 年 9 月 15 日收到修改稿.

本文联系人: 樊慧庆, 西安市 710072, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室

\*\* To whom correspondence should be addressed

微区 (polar nano-microregion), 它是弛豫型铁电体宏观行为的微观核心, 因此, 深入探讨纳米极性微区的动态结构特征有特别重要的意义.

## 1 实 验 方 法

实验所用  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ , 以 PMNT(1-x)/x 标记) 样品采用高纯原料及二次合成工艺<sup>[7]</sup>, 压片成型之后, 在铅气氛下, 在 1280 °C 保温盖烧 2h. 样品的结构分析采用日本理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪进行. 将圆片样品表面精磨后测其厚度、直径, 用烧渗法涂覆银电极 (550 °C 低烧银浆浆料) 后, 进行电性能测量. 介电特性用 HP4274A LCR 表的高分辨率功能测量, 为了提高测量精度, 采用四线制. 为了去除剩余电容等的影响, 在测量前进行了校准. 将样品升温到 200 °C, 以去除老化和残留电荷等的影响, 然后以 0.8 °C /min 的速率冷却到 -150 °C, 再以 0.8 °C /min 的速率升温到 200 °C, 循环测量样品在不同频率点的电容和介电损耗, 测量中每隔 3s 采样一次. 测量温度时将 Pt-100 铂电阻放在样品下电极, 由 HP3455A 数字毫伏表测得. 整个实验系统由微型计算机控制. 对各样品极化后 (加场降温, 然后升温测量) 的介电特性也进行了测试. 热释电特性的测量利用 Byer-Roundy 方法<sup>[8]</sup>, 将样品用前述相同的条件极化和去除表面电荷处理, 然后以 0.8 °C /min 匀速升温, 用 HP4140B PA 级微电流计测量极化样品在 -150~190 °C 范围的热释电流.

## 2 结 果 与 讨 论

图 1 表明各样品为纯钙钛矿相. 图 2a、b 给出 PMNT 为 100/0, 90/10, 80/20, 60/40 的各样品的升降温介电温谱. 图 3a、b 给出了样品极化后的升温介电温谱. 图 4a、b 给出各样品的热释电电流  $I_p$  以及由它计算所得自发极化  $P_s$  随温度的变化曲线.

图 2 表明, PMNT100/0 的升降温过程完全重合, 反映了典型弛豫型铁电体的弛豫型铁电态和顺电态扩散相变过程的完全可逆性. 但随着 Ti 离子加入量的增加, 在 PMNT 为 90/10、80/20 的样品的介电温度谱中, 在弥散相变温区以下某一温度附近介电常数出现一具有热滞的区域, 特别值得注意的是曲线 3, 在降温过程中, 先在  $T_m=90.6$  °C (1kHz), 顺电态通过扩散相变逐渐转变为具有频率弥散弛豫型铁电态, 然后在  $T_m=48.6$  °C 处, 表现出一个具有一级相变特征的弛豫型铁电态向不具有频率弥散正常铁电态转变; 在升温过程中, 先在  $T_m=68.2$  °C 处, 表现出一个具有一级相变特征的正常铁电态向弛豫型铁电态转变, 然后在  $T_m=90.6$  °C 附近, 弛豫型铁电态通过扩散相变逐渐转变为顺电态. 曲线 2 则是一个过渡组份. 而从曲线 4

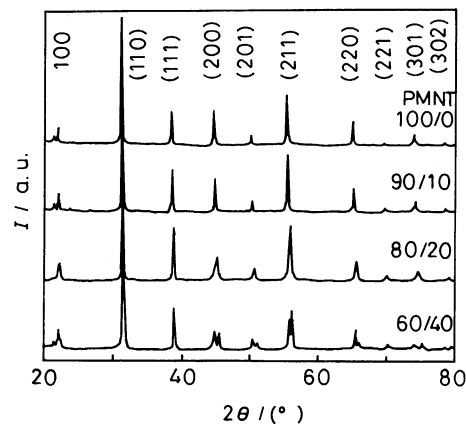


图 1  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  样品的 X 射线衍射图样  
Fig.1 X ray diffraction pattern of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  samples

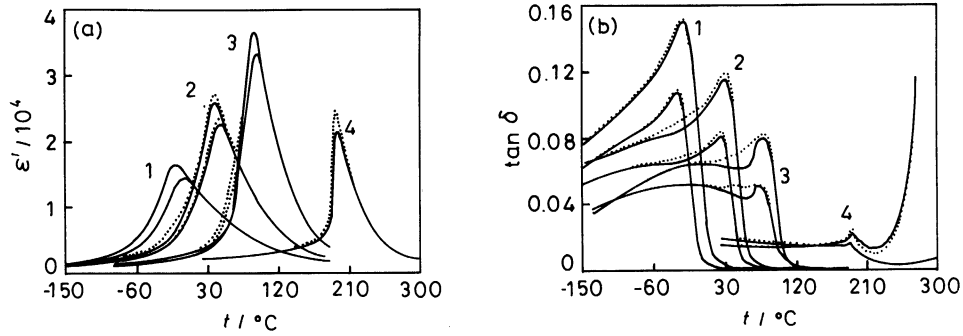


图 2 PMNT 为 100/0(1), 90/10(2), 80/20(3), 60/40(4) 样品在不同频率的  $\epsilon'$ - $t$  曲线 (a) 和  $\tan\delta$ - $t$  曲线 (b)( $\epsilon'$  曲线由上到下分别为 1kHz, 100kHz;  $\tan\delta$  反之; —升温, ...降温)

Fig.2 Dependence of dielectric permittivity  $\epsilon'$  (a) and loss angle tangent  $\tan\delta$  (b) of samples with different PMNT (100/0 (1), 90/10 (2), 80/20 (3), and 60/40 (4)) on temperature (—heating, ...cooling)

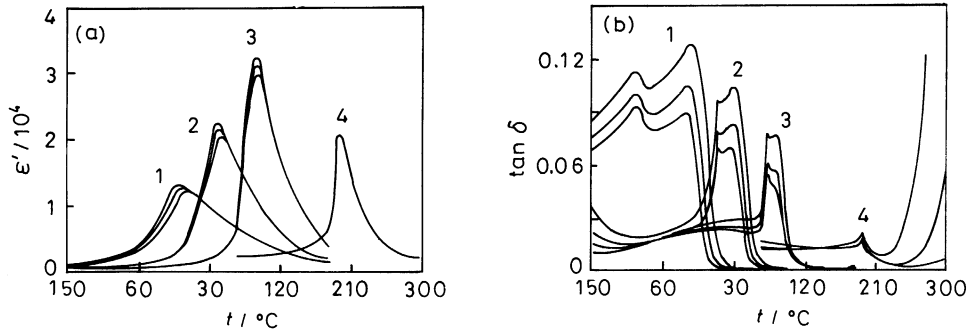


图 3 PMNT 为 100/0 (1), 90/10 (2), 80/20 (3), 60/40 (4) 样品极化后在不同频率下的  $\epsilon'$ - $t$  曲线 (a)  $\tan\delta$ - $t$  曲线 (b)( $\epsilon'$  曲线由上到下分别为 1kHz, 10kHz, 100kHz;  $\tan\delta$  反之)

Fig.3 Dependence of dielectric permittivity  $\epsilon'$  (a) and the dielectric loss angle tangent  $\tan\delta$  (b) of poled samples with different PMNT (100/0 (1), 90/10 (2), 80/20 (3), and 60/40 (4)) on temperature

表示的介电温度谱, 可看到其相变过程完全退化为正常铁电态与顺电态之间的二级相变. 极化场的作用使 PMNT 为 100/0 样品 (即纯 PMN) 在低温区也处于场诱导的正常铁电态, 图 3 给的 PMNT 为 100/0 的极化样品的介电温度和图 4 给出的热释电温度谱, 说明 PMNT 为 100/0 的极化样品在  $T_{rn} = -84.5$  °C 处, 场诱导的正常铁电态又转变为弛豫型铁电态.

从图 1 可看出, 纯 PMN 在  $T_m$  以上的相结构为变形的立方相 (本文称其为假立方相); PMNT 为 90/10 样品在  $T_m$  到  $T_{rn}$  温区的相结构虽仍然为假立方相, 但是 (111) 衍射峰强度明显增强, 说明此假立方相向三方相变化的趋势增强; 而 PMNT80/20 则是  $T_{rn}$  以下温区的相结构, 已完

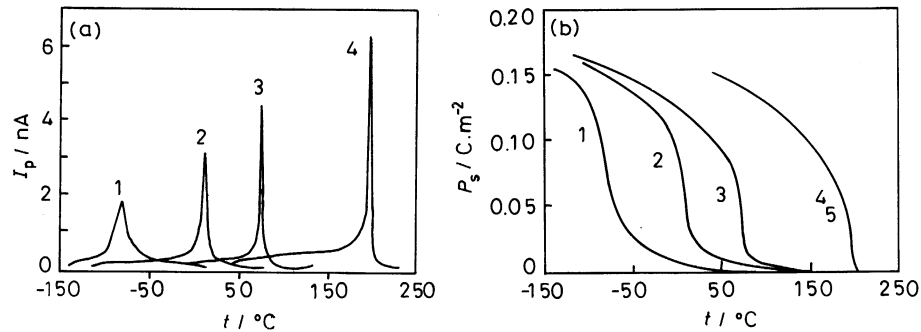


图 4 PMNT 为 100/0 (1), 90/10 (2), 80/20 (3), 60/40 (4) 样品的热释电电流  $I_p-t$  曲线 (a) 和自发极化  $P_s-t$  曲线 (b)

Fig.4 Pyroelectric current (a) and polarization (b) calculated by back integration for samples with different PMNT (100/0 (1), 90/10 (2), 80/20 (3) and 60/40 (4))

全转变为三方相了; PMNT60/40 为 (200) 和 (002) 分峰的四方相结构. Burns 等通过对 PMN 的光学折射率随温度的变化研究, 认为 PMN 在高于  $T_m$  数百度的某一温度 (将其称为  $T_d$ ) 处就有微观局域极化出现<sup>[9,10]</sup>, 即纳米极性微区的出现使得 PMN 由无任何极性的高温立方相转变为具有弱极性的假立方相; 而 Mathan 等人的工作<sup>[11]</sup> 证明在无外场作用时, PMN 在 600K 出现的假立方相可一直保持到 5K, 而且低温相的铁电微畴具有小区域的三方相结构 (约 10nm).  $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$  钙钛矿结构复杂氧化物的结构与性能分析表明,  $BO_6$  八面体的行为至关重要, 即 B 位离子的运动形式及方向决定了钙钛矿氧化物的结构特征, 最终决定其宏观性能.

$BO_6$  八面体在 B 位离子组成的高温立方原型相偏离中心位置, 有三种可能的方向:  $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ , 根据结构几何, B 位离子沿  $\langle 111 \rangle$  方向运动的范围最大, 而且 B 位离子与 O 离子的接近在能量上有利. 高温时, B 位离子以  $BO_6$  八面体的中心为平衡位置作简谐振动, 其势能为抛物线型, 随着温度的下降, 势能的非谐性不断增加, 逐渐转变为双稳态位置型势能结构, 使 B 位离子存在八个平衡位置, 所以当温度较高时, B 位离子会在八个平衡位置之间作热跃迁. 由于 B 位离子的平衡位置不在  $BO_6$  八面体中心时, 会使晶胞产生偶极矩及晶胞间的偶极相互作用, 所以, 材料中各晶胞的 B 位离子在八个平衡位置间的热跃迁并非相互完全无关, 这种相关性导致材料中许多 B 位离子的协同运动, 纳米极性微区就是 B 位离子协同运动的区域. 纳米极性微区是动态的, 即极性微区所包含的晶胞处在不断变化中.

随着温度的进一步降低, 纳米极性微区的自发极化强度不断增加、热活性不断降低, 它们之间相互耦合 (静电耦合、弹性耦合等) 不断增强, 导致极化在各方向上的跃迁次数不断下降或弛豫时间不断增长, 使纳米极性微区的极化状态摆脱热活性, 极化方向逐渐“冻结”, 对于弛豫型铁电体等复杂氧化物, 由于 B' 和 B'' 的价态、半径等不同以及各极性微区的不同变化, 使这种“冻结”在宽温区内进行, 这是弛豫型铁电体出现弥散相变 (diffuse phase transition) 的原因.

一旦纳米极性微区发生动态极化的“冻结”, 弛豫型铁电体中就出现了具有固定极化方向的、属于三方结构的铁电微畴, 这是弛豫型铁电体材料在  $T_m$  以下的假立方相衍射峰 (111) 大幅增强的原因. 由于  $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$  钙钛矿结构中 B' 和 B'' 在纳米区域<sup>[12]</sup> 的价态失衡, 产生随

机内电场, 阻止了铁电微畴的进一步长大, 所以弛豫型铁电体以多畴态方式稳定存在. 多畴态铁电微畴的出现, 使微畴与周围环境之间有一界面, 这种界面及其与铁电微畴、铁电微畴之外的周围环境之间的分界线是模糊不清的 (称为模糊界面). 模糊界面具有较高的活性, 它们在低外电场或应力场的作用下发生扩张和收缩, 这是弛豫型铁电体频率色散 (dielectric dispersion) 和高介电常数 ( $\epsilon'$ ) 及高介电损耗 ( $\tan\delta$ ) 的微观起因<sup>[13]</sup>.

根据纳米极性微区的动态结构模型, 上述实验结果可得到较好地解释.  $\text{Ti}^{4+}$  离子引入  $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}'_{2/3})\text{O}_3$  钙钛矿结构的 B 位, 调整了纳米区域  $\text{B}^{2+}$  和  $\text{B}^{5+}$  离子的价态失衡, 削弱了阻止铁电微畴进一步长大的随机内电场, 使 PMNT 为 80/20 样品在  $T_m$  处发生自发的铁电微畴向铁电宏畴转变, 即短程有序向长程有序的转变, 或多畴态向单畴态 (确切讲是少畴态) 的转变, 所以频率弥散的弛豫型铁电态转变为不具有频率弥散的正常铁电态, 介电常数下降; 畴界密度的大幅度降低使反映畴界运动的介电损耗急剧下降.  $\text{Ti}^{4+}$  离子含量大到一定程度, 使 PMNT 为 60/40 样品的纳米极性微区未经“冻结”为铁电微畴, 直接转变为铁电宏畴, 即顺电态直接转变为长程有序的铁电态.

外加极化电场和  $\text{Ti}^{4+}$  离子具有相同的促进短程有序向长程有序、多畴态向单畴态转变的作用, 所以纯 PMN (即 PMNT100/0) 极化后就具有长程有序的场致铁电宏畴, 在升温过程中, 热扰动使场致铁电宏畴重新转变为铁电微畴, 自发极化  $P_s$  在  $T_{nr}$  处大幅度降低, 然后缓慢下降,  $P_s$  尾巴的长短反映了  $T_{nr}$  和  $T_m$  之间的差距.

图 5a、b 分别给出极化的纯 PMNT 和未极化的 PMNT 为 80/20 样品的介电常数的峰值温度  $T_m$  与频率  $\omega$  实验数值以及用 Vögel-Fulcher 关系拟合的结果. 根据介电弛豫理论<sup>[14,15]</sup>, 弛豫时间  $\tau$  与温度  $T$  之间存在 Vögel-Fulcher 关系:  $\tau = \tau_0 \exp[E_0/k(T - T_A)]$ , 其中  $\tau_0$  为微观弛豫粒子的本征弛豫时间,  $E_0$  为介电弛豫激活能,  $k$  为玻耳兹曼常数. 对于一般介质, 只有在介电弛豫机制不变的情况下, 才有:  $\omega\tau(T_m) \approx 1$ . 所以, 用 Vögel-Fulcher 关系可拟合  $\omega$  频率下测得的介电峰值温度  $T_m$ , 而  $T_A$  应取实验所测得的  $T_{nr}$  值, 才能得到有明确物理意义、唯一确定的各参数:  $\tau_0$  和  $E_0$ , 这样,  $T_{nr}$  所代表的物理过程就反映了  $T_A$  真正的物理含义.

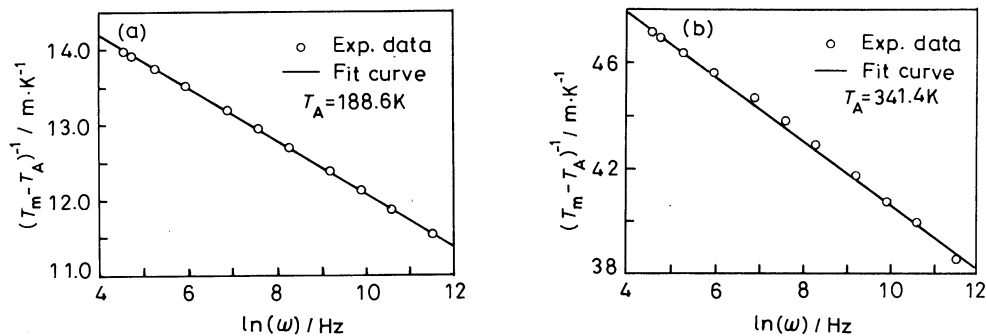


图 5 极化的纯 PMN(a) 和未极化的 PMNT 为 80/20 样品 (b) 的  $T_m$ - $\omega$  实验和 V-F 拟合曲线  
Fig.5 Vögel-Fulcher plot of frequency dependence of  $T_m$  for poled pure PMN (a) and unpoled sample PMNT80/20 (b)

### 3 结 论

观察到掺钛铌镁酸铅系列铁电陶瓷 ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,  $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ ) 中自发的或场诱导的正常铁电体—弛豫型铁电体—顺电体相变. 提出弛豫型铁电体纳米极性微区的动态结构模型, 并解释了这些现象. 用 Vögel—Fulcher 关系拟合了介电常数的峰值温度  $T_m$  与频率  $\omega$  数值, 得到与模型一致的结果.

### 参 考 文 献

- 1 G.A.Smolensky, J.Phys.Soc.Japn., **28**(Suppl.), 26(1970)
- 2 L.Benguigui, K.Bethe, J.Appl.Phys., **47**(5), 2787(1976)
- 3 X.Yao, Z.Chen, L.E.Cross, J.Appl.Phys., **54**(6), 3399(1983)
- 4 G.A.Samura, Phys.Rev.Lett., **77**(2), 314(1996)
- 5 L.E.Cross, Ferroelectrics., **76**, 241(1987)
- 6 Z.G.Ye, Ferroelectrics., **184**, 193(1996)
- 7 S.L.Swartz, T.R.ShROUT, Mat.Res.Bull., **17**(10), 1245(1982)
- 8 R.L.Byer, C.B.Roundy, Ferroelectrics., **3**, 333(1972)
- 9 G.Burns, F.H.Dacol, Phys.Rev.B., **28**(5), 2527(1983)
- 10 G.Burns, F.H.Dacol, Ferroelectrics., **104**, 25(1990)
- 11 P.Bonneau, P.Garnier, G.Calvarin, E.Husson, J.R.Gavarri, A.W.Hewat, A.Morell, J.Solid State Chem., **91**, 350(1991)
- 12 D.Andelman, J.Joanny, Phys.Rev. B., **32**(7), 4818(1985)
- 13 王业宁, 黄以能, 沈惠敏, 材料研究学报, **8**(1), 2(1994)
- 14 H.Fröhlich, *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss* (Oxford University Press, New York, 1986)
- 15 F.Chu, N.Setter, A.K.Tagantsev, J.Appl.Phys., **74**(8), 5129(1993)