

$N(\text{Mg}):N(\text{Nb})$ 为1:1时 0.93PMN-0.07PT陶瓷的弛豫性能*

何琴玉, 张进修

(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘要: 在制备 0.93PMN-0.07PT (PMNT) 陶瓷时, 让 MgO 过剩使 $N(\text{Mg}):N(\text{Nb})$ (原子比) 为 1:1, 它与 PMN 的极性微区 $[\text{Pb}_2\text{MgNb}]^-$ 中 Mg 和 Nb 的原子比相同. 测试结果表明: 与以往的 PMN-PT 材料 (PT 的原子百分数小于 35%) 的情况不同, 在 XRD 图中可观测到的铁电四方相; 代表极性的 Nb-O-Nb 的键振动, 在 Raman 谱中强至可以与低温时 PMN 中存在长程相关的 Nb-O-Nb 键的振动相比较, 这说明 PMNT 中的长程相关性增大. 由于高铅缺位的钉扎、自由场的存在等的影响, 在介电常数峰温的低温侧存在另一准弛豫铁电-准铁电性转变 (qRFE-qnFE transition).

关键词: 铌镁酸铅 (PMN); 极性微区; 长程 (短程) 相关; 相变; 介电性能; 晶格振动

中图分类号: O482.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 01-0032-03

铌镁酸铅 (PMN) 是一种典型的弛豫铁电体, 其极性微区的存在得到了大量的实验证实. 它是由极性团簇 $[\text{Pb}_2\text{MgNbO}_6]^-$ 所组成, 其中 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 按原子比为 1:1 在 $\{111\}$ 平面上作有序的排列; Nb^{5+} 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向在极性微畴的 NbO_6 八面体中移动, 形成有序微畴. 用 X 光和中子散射能观测到 $1/2 \{111\}$ 等的超结构峰^[1], 由于无序环境的随机场对长程库仑力的“屏蔽”作用, 微畴之间只存在短程相关而没有长程相关, 用高分辨电镜观察到了极性微区的存在. Husson 等用 Raman 谱研究方法探测到了极性键 Nb-O 的存在, 但是由于极性微区的尺度在 500 ~ 2 000 nm, 小于 X 射线相干长度^[2], 直到 5 K 仍观察不到代表四方相的衍射峰的分裂, 表现出一种平均的四方结构. 如果 PMN 从高温冷却时同时加高场, 则其极性微区转向电场方向, 表现出宏观的四方结构特性, 即发生了 PMN 从弛豫型铁电体到正常铁电体的转变 (RFE-nFE transition)^[3]. 若升温中加场, 则存在 nFE-RFE 转变, 这反映在温度介电谱中实部的峰值 (T_m') 附近 ($T < T_m'$) 出现奇点. 另一方面, 当在 PMN 中掺 Ti 的原子百分数等于 35% 时, 存在 RFE-nFE 转变. 在制备 PMN 时, 易造成铅缺位, 铅缺位使 PMN 的长程耦合力减小, 抑制极性微区的长大, 并阻碍 RFE-nFE 的转变.

本工作是制备含有铅缺位的 0.93PMN-0.07PT (PMNT), MgO 过量使得 $N(\text{Mg}):N(\text{Nb}) = 1:1$, 达到极性微区的 Mg 与 Nb 的原子比. 然后探讨 PMNT 的铁电性能.

1 样品制备和测试

制备方法和单石文等^[4]报导的相同, 样品中铅的含量超过一定量并使 PbO 和 MgO 根据设计要求适当偏离化学计量以达到 7% 的铅缺位. 在 1 200 °C 烧结样品 (30 min) 后, 再 800 °C 退火 30 min. 所得样品进行 XRD (D-MAX-3A, Rigaku, Japan)、Raman (SPEX1403, USA)、介电温度性能 (TH2816 型宽频数字电桥, 杭州) 测试. XRD 和 Raman 测试在 26 °C 进行, 其结果分别示于图 1 ~ 3 中. 为了估计铅缺位的量, 还用 EDS 能谱 (Link ISIS2000 spectrometer, Oxford) 检测了 PMNT 的各成分含量. 结果表明铅缺位百分数为 7%, $N(\text{Mg}):N(\text{Nb}) = 1:1$.

2 结果分析和讨论

2.1 长程相关畴

从 0.93PMN-0.07PT (PMNT) XRD 结果 (图 1) 可知, PMNT 是纯净的钙钛矿相. 一般情况下, 如此高的铅缺位会导致焦绿石相的形成, 但 MgO 过剩有利于钙钛矿相的形成而阻碍了焦绿石

* 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (A040105); 广州市科委重点资助项目 (97-J-01-01)

收稿日期: 2000-05-21; 作者简介: 何琴玉 (1968-), 女, 博士, 现为华南师范大学物理系讲师.

相的出现;另一方面,在(211)、(220)处有明显的分裂峰,且(210)峰也像是由2个峰叠加,说明有可观测到的四方相存在,极化的长程相关性也可能较大,其尺寸至少可和XRD的相干长度进行比较.这是前人未报导过的.由于铅缺位使长程力减弱,因此,观测到的XRD分裂峰不可能是由于铅缺位引起.掺Ti虽能增加长程库仑力的作用,但有研究表明,当掺钛质量分数小于30%时仍然显示弛豫铁电体的性质,XRD无分裂峰^[5].因此XRD分裂峰更可能是由于过量的MgO引起.由于成分配比中保持 $N(\text{Mg}):N(\text{Nb})=1:1$,可使得有序畴形成的几率大大增加和有序畴的尺寸增大.由于富 Nb^{5+} 区大为减少,整个样品的平均畸变将减少,从而阻碍长程库仑力的随机场将减少,即短程相关减小,长程相关增加,畴长大.另一方面,代表极性微区的Nb沿 $\langle 111 \rangle$ 方向移动的超晶格线并没有被观察到,因此,短程有序度确有降低.

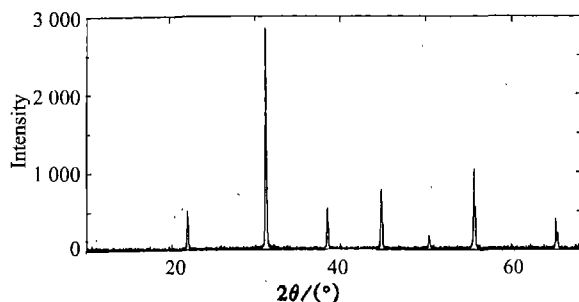


图1 0.93PMN-0.07PT (PMNT) 陶瓷的X光衍射图

Fig.1 XRD pattern of 0.93PMN-0.07PT ceramic

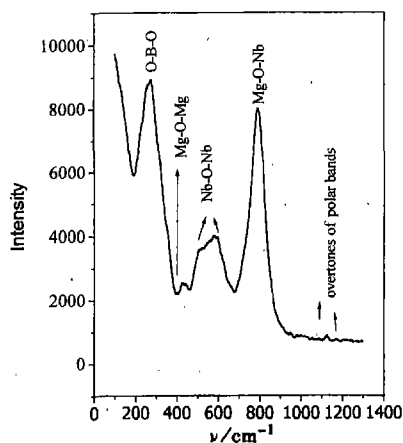


图2 0.93PMN-0.07PT (PMNT) 陶瓷的喇曼谱

Fig.2 Raman spectroscopy of 0.93PMN-0.07PT ceramic

2.2 强极性振动键

前人对PMN的Raman散射已经做了很多工作^[1,6].参考文献[1,6]的工作可知, 255 cm^{-1} 峰归属于O-B-O键的振动, 475 cm^{-1} 归属于Mg-O-Mg键的振动, 789 cm^{-1} 属于Mg-O-Nb键.而 $505\sim 597\text{ cm}^{-1}$ 属于极性键Nb-O-Nb的振动,而且极性越强,此峰越强.从图2可知,在PMNT中极性振动很强;与Bidault工作中0.9PMN-0.1PT的相应极性峰相比,PMNT中Nb-O-Nb振动($505\sim 597\text{ cm}^{-1}$)的极性要强得多.而在PMN中,只有在98 K时才观察到如此强的Nb-O-Nb振动.另一方面,Nb-O-Nb振动峰的宽度比Bidault工作中0.9PMN-0.1PT极性峰的宽度要宽 6 cm^{-1} ,这也说明PMNT中Nb-O-Nb的极性比0.9PMN-0.1PT的要强.

在Raman谱中,还有 $1124, 1179\text{ cm}^{-1}$ 这2条新线.这在以往PMN和PMN-PT系列研究中从未发现过,它们可以看为 $567, 584\text{ cm}^{-1}$ 这2条谱线的双声子跃迁;而这2条线刚好落在极性带,说明双声子跃迁几率在PMNT中得到加强.可能是极性和极性微区的相关性的增加使长程库仑力与光学振动之间的耦合增强,使极性振动的二级跃迁几率大大增加^[7].

2.3 准弛豫-准铁电相变

图3给出了PMNT的介电常数 ϵ' 的温度依赖曲线.从图可见, ϵ' 具有弛豫铁电体的一般特性,没有尖锐的相变峰,频率依赖性强, ϵ' 随频率的增加而变小.除此之外,在 ϵ' 峰温(T_m')的低温侧有一平台,而使 ϵ' 有2个极值峰.这种额外的平台只有PMN在外加高场下的诱导相变中才发现过^[8].本实验并未加电场,因此不可能是电场诱导相变造成的.对3个频率的 $\epsilon'(T)$ 曲线进行双峰拟合,发现3个频率的 $\epsilon'(T)$ 曲线均可由两个弛豫相变峰组成,其中低温的那一个峰正好在纯PMN的相变峰附近($0\sim -5^\circ\text{C}$),而另一个峰则在 $50\sim 55^\circ\text{C}$ 之间.因此在PMNT中,在 $-40\sim 110^\circ\text{C}$ 之间实际上存在2个弥散性质的相变.造成这一现象的原因可能是随机场与长程库仑力相互作用的结果.高铅缺位使随机场增大,因此尽管畴的大小和数目已经达到长程相关的程度,但是高随机场使得长程相关性减小,以至于长程相关程度还不及正常铁电体的长程相关的程度;随着温度的降低,热运动减弱,长程力进一步加强,至一定程度后发生铁电性质的转变.而在样品PMNT中,由

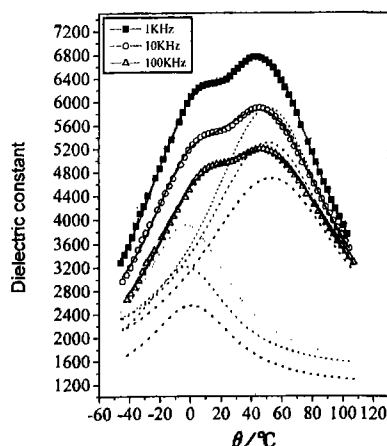


图3 0.93PMN-0.07PT (PMNT) 陶瓷的温度依赖性
Fig.3 Temperature dependence of dielectric constant of 0.93PMN-0.07PT ceramic

于铅缺位等强的钉扎作用,高温相(冷却时)的状态或极低温相(升温时)的状态被钉扎下来.这种铁电性的转变甚至比 RFE - nFE 的转变还要弱,是一种准弛豫-准正常铁电体转变(qRFE-qnFE),这种转变也是强弛豫过程;其逆相变 qnFE-qR 转变也是如此.因此图3中这些额外平台横跨近20℃. $\epsilon'(T)$ 的第一个极值峰对应这个属弱相变的 qnFE-qR 转变.除了钉扎作用外,铅缺位使 ϵ' 的峰值大大减弱^[1],因此 PMNT 的 ϵ' 的峰值不大.

3 结 论

Mg 与 Nb 的原子比为 1 使得 0.93PMN-0.07PT 的极性微区长,长程相关性增加. XRD

观测到了四方相的存在; Raman 散射表明 PMNT 的极性键的振动很强. 而介电温度依赖性测试的异常平台被认为是存在准铁电-准弛豫转变. 铅缺位却削弱长程库仑力,降低介电常数的峰值,是铁电-弛豫转变弱化的主要起因.

参考文献:

- [1] BIDAULT O, HUSSON E, MORELL A. Effects of lead vacancies on the spontaneous relaxor to ferroelectric phase transition in $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{Ti}_{0.1}]\text{O}_3$ [J]. J Appl Phys, 1997, 82(11):5674 - 5679.
- [2] de MATHAN N, HUSSON E, CALVARIN G, et al. A structural model for the relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ at 5K [J]. J Phys, Condens Matt, 1991, 3:8159 - 8171.
- [3] BIDAULT O, LICHERON M, HUSSON E, et al. Experimental evidence for a spontaneous relaxor to ferroelectric phase transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -10%Ti [J]. Solid State Commun, 1996, 98(8):765 - 769.
- [4] 单石文, 罗裕基, 吴明娟. 湿化学方法制备 PMN [J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(3):286 - 290.
- [5] COLLA E V, YUSHIN N K, VIEHLANG Q. Dielectric properties of $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PT})_x$ single crystals for various electrical and thermal histories [J]. J Appl Phys, 1998, 83(6):3298 - 3304.
- [6] HUSSON E, ABELLO L, MORELL A. Short-range order in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics by Raman spectroscopy [J]. Mat Res Bull, 1990, 25:539 - 545.
- [7] SMOLENSKY G A, SINY I G, PISAREV R V, et al. Raman scattering in ordered and disordered perovskites type crystal [J]. Ferroelectrics, 1976, 12:135 - 136.
- [8] ARNDT H, SAUERBIER F, SCHMIDT G. Field-induced phase transition in PMN single crystals [J]. Ferroelectrics, 1988, 79:145 - 149.

The Relaxor Properties of 0.93PMN-0.07PT Ceramic with 1:1 Composition of Mg and Nb

HE Qin-yu, ZHANG Jin-xiu

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The 0.93PMN-0.07PT (PMNT) ceramic with high lead vacancies and 1:1 composition of Mg and Nb was prepared by wet chemical method. X-ray diffraction (XRD), Raman scattering technique, dielectric temperature dependence measurements were used to characterize the ferroelectric properties of PMNT. It has been revealed that, a tetragonal phase was detected within the resolution of XRD, the polar vibration bond Nb - O - Nb is as strong as that in PMN at low temperature. It can be concluded that the long-range correlation of PMNT increases, a transition from quasi normal ferroelectric to quasi relaxor occurred near and below T_m' during heating due to the high lead vacancies.

Keywords: lead magnesium niobium (PMN); polar microregion; long-range (short-range) correlation; phase transition; dielectric properties; lattice vibration