

# 相界附近 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 固溶体的弛豫相变研究\*

江向平 方健文 曾华荣 潘晓明 陈大任 殷庆瑞

(中国科学院上海硅酸盐研究所无机功能材料开放实验室, 上海 200050)

(1999 年 7 月 23 日收到; 1999 年 9 月 17 日收到修改稿)

利用常规电子陶瓷工艺在相界附近合成得到纯钙钛矿相的  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  (PZN-PZT) 三元系固溶体, 其相界位于  $\text{Zr}/\text{Ti}$  比 37/33 处. 在实验中发现和证实了相界附近 PZN-PZT 三元系固溶体存在铁电-弛豫-顺电相变. 在极化后  $\text{Zr}/\text{Ti}$  比为 37/33 及 39/31 PZN-PZT 样品的介电温度谱观测到菱方-四方相相变, 认为 PZN-PZT 固溶体相界是向富 Zr 区弯曲.

PACC : 7740 ; 7720 ; 7780

## 1 引 言

自从 Smolenskii<sup>[1]</sup>首次合成和研究  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  以来, 弛豫性铁电体一直是功能陶瓷领域的研究热点. 而由正常铁电体和弛豫性铁电体组成的固溶体具有高的介电常量, 高耦合系数, 高压电系数而引起人们的广泛兴趣. 到目前为止, 已广为研究的固溶体主要有  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT)<sup>[2,3]</sup>,  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PZN-PT)<sup>[4]</sup>,  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PNN-PZT)<sup>[5,6]</sup> 等.

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PZN) 是比较典型的弛豫铁电体, 其单晶介电常量高达 60000, 但纯钙钛矿相的 PZN 陶瓷很难通过常规方法得到, 通常通过添加  $\text{BaTiO}_3$ <sup>[7]</sup>,  $\text{PbTiO}_3$ <sup>[8]</sup> 等稳定钙钛矿相, Cross<sup>[7]</sup> 等对 PZN-BT 固溶体研究结果表明, 当 BT 的含量为 (40—50) mol%, 其介电弛豫铁电体相变的弥散程度最高, 即  $\delta$  最大. 本实验的第一个目的是为了在相界附近得到纯钙钛矿相 PZN-PZT 固溶体.

最近关于  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ <sup>[9-11]</sup> 三元固溶体相界附近相变的研究表明, 在升温过程中, 由正常铁电体 (菱方相或四方相) 向顺电相转变过程中是一个弛豫性相变过程, 即相变过程为铁电-弛豫-顺电过程, 但在菱方相和四方相相

界弯曲方向有不同的观点, Yoon 等<sup>[9,10]</sup> 认为相界向富 Ti 区弯曲, 而 Robert<sup>[11]</sup> 则认为向富 Zr 区弯曲, 目前尚未有明确定论. PZN-PZT 是另一类非常重要的三元系固溶体, 但迄今为止, 有关相界附近 PZN-PZT 固溶体弛豫性相变的研究尚未见报道.

本工作在实验中发现和证实了相界上 PZN-PZT 三元系固溶体存在铁电-弛豫-顺电相变. 同时, 在极化后样品的介电温度关系图中除观测到介电峰所对应的温度  $T_{\text{max}}$  外, 还观测到另外两个介电异常温度点, 分别记为  $T_{\text{nr}}$ ,  $T_{\text{rt}}$ . 通过分析, 认为  $T_{\text{nr}}$  是由于温度上升引起的宏畴向微畴转变点, 而  $T_{\text{rt}}$  则为菱方相到四方相的相变温度. 在纯菱方相的介电温度关系曲线上同样呈现菱方相-四方相相变点, 由此得出, PZN-PZT 三元系固溶体相界是偏向富 Zr 区.

## 2 实 验

本实验所用配方体系为  $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbZrO}_3\text{-}y\text{PbTiO}_3$  ( $0 < x < 0.4$ ,  $0 < y < 0.4$ ), 按化学计量比称料后, 经球磨混合后在 850 °C 预烧 2 h, 再经细磨, 造粒, 干压成型后, 制成 1 mm ×  $\phi$ 13 mm 圆片, 排塑后在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中密封烧结. 被银后在 650 °C 烧渗. 极化条件为 3500 V/mm 100 °C 硅油中极化 20 min.

介电温度关系曲线由微机控制 HP4192ARF 阻

\* 上海市科学技术发展基金 (批准号 99JC14015) 资助的课题.

抗分析仪测量. 在(25—280)℃温度区内用 1, 10, 100 kHz, 1 MHz 频率测得介电常量  $\epsilon$  和介电损耗  $\tan\delta$  随温度的变化关系曲线.  $d_{33}$  由中国科学院声学研究所研制的 Berlincourt 仪(ZJ-3A 型)测得. 另外, 利用电容电桥和 X-Y 记录仪测量在 1 kHz 下的介电常量  $\epsilon$  与温度的关系, 在同一图谱上测得该样品的热激发电流与温度的关系. 热激发电流测量装置见文献 [12], 其原理图如图 1 所示. 电子衍射由 JEM-200CX 透射电子显微镜分析得到.

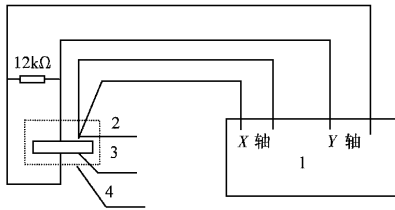


图 1 测量热激发电流电路图 1 为 X-Y 记录仪 2 为温差电偶 3 为样品 4 为电炉

射线衍射图, 从图 2 中可以看出, 1250℃ 烧结的 PZN-PZT 陶瓷为纯钙钛矿相. 通常 PZN 一类弛豫性铁电体的一个共同的现象是在烧结过程中常常出现焦绿石相, 而焦绿石相的出现对压电及介电常量有很大的影响, 但在我们实验中未发现焦绿石相, 原因是 PZN-PZT 压电陶瓷配方中  $PbTiO_3$  含量较高, 起到稳定钙钛矿相结构的作用<sup>[8]</sup>.

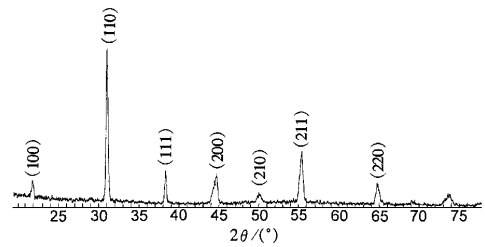


图 2 PZN-PZT 陶瓷的 X 射线衍射图

### 3 结果与讨论

#### 3.1 相组成和相界

图 2 为 1250℃ 烧结的 PZN-PZT 压电陶瓷的 X

图 3 为  $Zr/Ti$  比 35/35, 37/33, 39/31 三样品在  $2\theta = 45^\circ$  附近 X 射线慢扫描曲线, 从图 3 中明显可以看出  $Zr/Ti$  比为 37/33 样品的 [200] 峰由于四方相和菱方相的共存而引起宽化, 而组成 35/35, 39/31 则分别为典型的四方相和菱方相. 图 4 为相界附近  $Zr/Ti$  比分别为 35/35, 36/34, 37/33, 38/32,

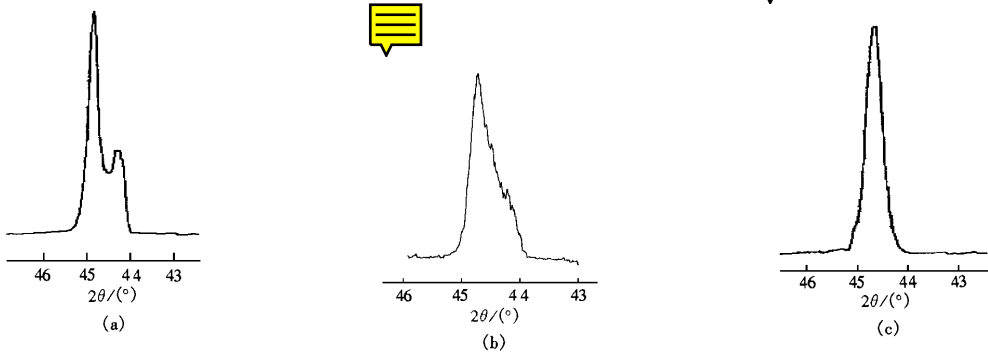


图 3 不同  $Zr/Ti$  比的 PZN-PZT 陶瓷的 X 射线衍射图 (a) 为 33/35, (b) 为 37/35, (c) 为 39/31

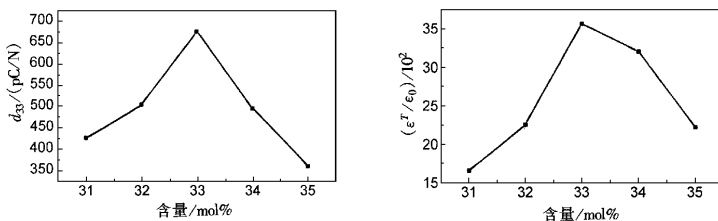


图 4 压电常量  $d_{33}$  和介电常量  $\epsilon$  与  $PbTiO_3$  含量的关系

39/31 的压电常量  $d_{33}$  值及介电常量  $\epsilon$  值与  $Zr/Ti$  比的关系曲线,在  $Zr/Ti$  为 37/33 处  $d_{33}$  和  $\epsilon$  都出现峰值,进一步证实 37/33 为菱方相和四方相的相界.

### 3.2 $Zr/Ti$ 比为 37/33 样品的介电谱

图 5(a) 和 5(b) 分别为  $Zr/Ti$  37/33 样品极化前及极化后的介电温度谱,图 5 中明显地呈现出介电弛豫特征,即在不同频率下介电常量不相同,并且介电常量  $\epsilon$  极大值所对应的温度  $T_{max}$  随频率的增加向高温方向移动.图 5(c) 为 1, 10, 100 kHz, 1 MHz

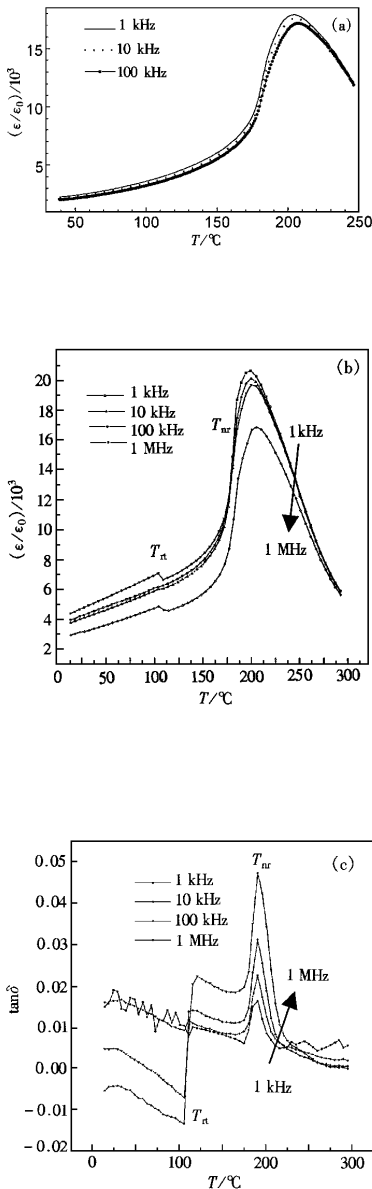


图 5 极化前 (a) 极化后 (b)  $Zr/Ti$  37/33 样品的介电

介电损失  $\tan\delta$  与温度关系曲线,同样表现出弛豫性相变的特征,即损失峰值的温度低于介电峰值的温度.非常有趣的是极化后的样品在介电及损失温度谱上都出现两个峰值,其产生机理容后讨论.

而介电-温度谱除  $T_{max}$  和  $T_r$  两个峰值外,还有介电常量异常增加的温度  $T_{nr}$ .从图 5(b) 介电-温度谱中三个介电异常温度分别位于 106 °C, 178 °C, 206 °C 附近,记为  $T_r, T_{nr}, T_{max}$ .我们认为  $T_{nr}$  可能是由于温度上升而引起的宏畴-微畴的自发转变所致,为了进一步证实我们的猜想,我们对极化后该样品进行热激发电流与温度关系曲线的测定,并同时在同一谱上测定了 1 kHz 下介电常量  $\epsilon$  与温度  $T$  关系曲线,如图 6 所示,热激发电流的峰值所对应的温度正好与  $T_{nr}$  相符合,而低于介电峰值所对应的温度.这进一步说明该样品的相变为弛豫相变,在铁电相向顺电相之间存在过渡相区,在该过渡相区表现为明显的介电弛豫现象,  $T_{nr}$  为因热激发而引起宏畴向微畴转变的温度.有关三元固溶体相界附近的弛豫性相变,Robert 等<sup>[11]</sup>最近就  $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-Pb(Zr,Ti)O_3$  (PNN-PZT) 固溶体作了相关报道,其介电-温度谱中除介电峰值外,同样出现介电异常温度点  $T_{nr}$ ,解释为宏畴-微畴的自发转变.相似的铁电(宏畴)-弛豫(微畴)相变同样存在于  $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ <sup>[13,14]</sup>,  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ <sup>[14]</sup> 和  $Pb(La_{x}Zr_{1-x})O_3$ <sup>[15,16]</sup> 等系统,都解释为正常铁电体-弛豫铁电体相变.因此,有理由认为本工作 PZN-PZT 呈现的  $T_{nr}$  为宏畴-微畴转变温度.

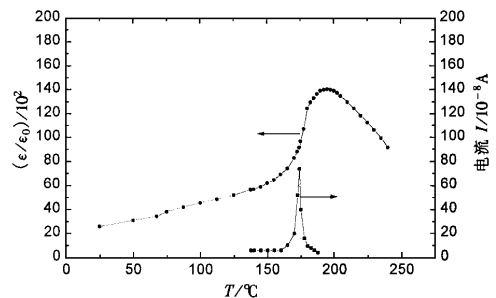


图 6  $Zr/Ti$  37/33 极化样品介电常量及热激发电流  $I$  与温度  $T$  的关系

图 5(b)  $Zr/Ti$  37/33 位于 106 °C  $T_r$  的介电异常可认为是由菱方相向四方相相变引起的,因为该样品正好处在相界上,由菱方相和四方相共同组成.

样品在升温过程中,由于相界的弯曲,存在菱方相到四方相的相变.图7为  $Zr/Ti$  分别是 35/35(四方相)和 39/31(菱方相)极化后的样品在频率为 1 kHz

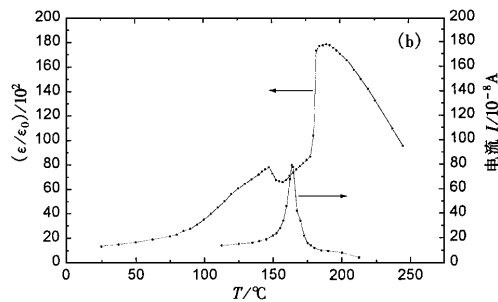
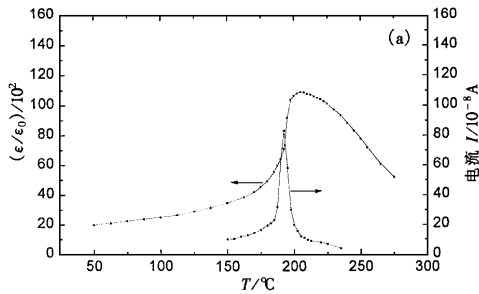


图7 极化 PZN-PZT 样品介电常量及热激发电流  $I$  与温度  $T$  的关系 (a)为 35/35,(b)为 39/31

介电温度关系及热激发电流与温度的关系曲线.在纯菱方相样品的( $Zr/Ti$  为 39/31)介电温度关系曲线中同样出现菱方-四方相的转变温度点  $T_{rt}$ .而纯四方相样品介电温度关系曲线中在居里温度区以下未观测到四方-菱方之间的相变,结合以上实验结果,我们认为 PZN-PZT 三元系固溶体相界是偏向富 Zr 区弯曲.最近我们利用高温 X 射线衍射实验证实了  $Zr/Ti$  为 39/31 纯菱方相样品极化后存在四方-菱方之间的相变.其结果将另文报道.有关三元系固溶体相界弯曲的研究,Robert<sup>[11]</sup>报道相界附近 PZN-PZT 固溶体的相界也向富 Zr 区弯曲.另外 PZN-PT<sup>[17]</sup>,PMN-PT<sup>[2]</sup>单晶的菱方-四方相界都向

菱方相弯曲.

从图 5(a),5(b)可以看出,除  $T_m$  附近外,温度低于介电峰值  $T_{max}$  以下范围内均出现较为明显的频率弥散,这可能是由于 PZN-PZT 固溶体同时存在宏畴和微畴,极化时部分微畴发育成为宏畴,但仍有部分微畴存在,从而引起频率弥散.从该样品的透射电子显微镜(TEM)明场象可以看出(见图 8),相界附近 PZN-PZT 固溶体的显微结构是由宏畴和大量微畴所组成.最近 Gupta 等<sup>[18]</sup>在研究 PLZT 的菱方相和四方相界附近观察到正常铁电体和弛豫铁电体共存,即宏畴和微畴共存的实验结果.

图8 PZN-PZT 37/33 样品的 TEM 明场象 区域 A 为宏畴,区域 B 为微畴

## 4 结 论

- 1) PZN-PZT 三元系固溶体相界位于  $Zr/Ti$  比为 37/33 处.
- 2) 在铁电-顺电相变过程中存在过度相区,即铁电-弛豫-顺电过程,其宏畴-微畴转变温度  $T_m$  为 178°C,相变表现为典型弛豫性特征.
- 3) PZN-PZT 三元系固溶体相界向富 Zr 区弯曲.
- 4) 相界附近 PZN-PZ-PT 固溶体的显微结构是由宏畴和大量微畴所组成,因而温度在  $T_{max}$  以下介电常量表现为频率弥散.

[1] G. A. Somlenskii, A. I. Agramovskaya, *Sov. Phys. Solid. State*, **1**(1960), 1429.

[2] T. R. Shrout, Z. P. Chang, N. Kin, S. Markgraf, *Ferroelectric Lett.*, **12**(1990) 63.

[3] J. C. Shon, K. S. Liu, I. N. Lin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1995), 178.

[4] M. L. Mulvihill, L. E. Cross, K. Uchino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1995) 3345.

- [ 5 ] J. H. Moon , H. M. Jang , B. D. You , *J. Mater. Res.* , **8**( 1993 ) 3184.
- [ 6 ] S. T. Chung , K. Nagata , H. Igarashi , *Ferroelectrics* , **94**( 1989 ) , 243.
- [ 7 ] A. Halliyal , U. Kumar , R. E. Newnham , L. E. Cross , *Am. Ceram. Soc. Bull.* , **66**( 1987 ) 671.
- [ 8 ] Z. X. Yue , L. Y. Zhang , X. Yao , *Ferroelectrics* , **196**( 1997 ) , 101.
- [ 9 ] M. S. Yoon , H. M. Jang , *J. Appl. Phys.* , **77**( 1995 ) 3391.
- [ 10 ] M. S. Yoon , H. M. Jang , S. Kim , *Jpn. J. Appl. Phys.* , **34**( 1995 ) , 1916.
- [ 11 ] G. Robert , M. Demartin , D. Damjanovic , *J. Am. Ceram. Soc.* , **81**( 1998 ) , 749.
- [ 12 ] T. B. Wang , L. E. Wang , Y. K. Lu , D. P. Zhou , *J. Chinese Ceramic Society* , **15**( 1987 ) 248 [ 王天宝、王列娥、卢永康、周道鹏 , *硅酸盐学报* , **15**( 1987 ) 248 ] .
- [ 13 ] F. Chu , N. Setter , A. K. Tagantsev , *J. Appl. Phys.* , **74**( 1993 ) 5129.
- [ 14 ] F. Chu , J. M. Reaney , N. Setter , *J. Appl. Phys.* , **77**( 1995 ) , 1671.
- [ 15 ] X. Dai , Z. Xu , D. Viehland , *Philos. Mag.* , **B70**( 1994 ) 33.
- [ 16 ] X. Dai , A. Digiovanni , D. Viehland , *J. Appl. Phys.* , **74**( 1993 ) , 3399.
- [ 17 ] J. Kuwata , K. Uchino , S. Nomura , *Ferroelectric* , **37**( 1981 ) , 579.
- [ 18 ] S. M. Gupta , J. F. Li , D. Viehland , *J. Am. Ceram. Soc.* , **81**( 1998 ) 553.

## STUDY OF RELAXOR PHASE TRANSITION OF $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ SOLID SOLUTION NEAR MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY\*

JIANG XIANG-PING FANG JIAN-WEN ZENG HUA-RONG PAN XIAO-MING CHEN DA-REN YIN QING-RUI

( Laboratory of Functional Inorganic Materials , Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China )

( Received 23 July 1999 ; revised manuscript received 17 September 1999 )

### ABSTRACT

Pure perovskite phase of PZN-PZT solid solution near morphotropic phase boundary ( MPB ) has been prepared by conventional electric ceramic engineering. The Zr/ Ti ratio of the MPB of PZN-PZT solid solution is about 37/ 33. The ferroelectric-to-relaxor-paraelectric phase transition of PZN-PZT solid solution near MPB has been identified when the sample is heated. In addition , the transition from rhombohedral to tetragonal has been found for the poled samples with Zr/ Ti ratio to be 37/ 33 and 39/ 31. It is believed that the MPB of PZN-PZT bends toward Zr-rich region.

**PACC** : 7740 ; 7720 ; 7780

\* Project supported by the Foundation for Development of Science and Technique of Shanghai , China ( Grant No. 99JC14015 ) .