

$x\text{PMnS}-(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷的相变特性研究^{*}

周 静 赵 然 陈 文[†]

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

(2005 年 9 月 23 日收到, 2005 年 11 月 9 日收到修改稿)

研究了 $x\text{PMnS}-(1-x)\text{PZN}$ 四元系压电陶瓷的相变特征, 分析了组成变化对材料相变特性的影响. 结果表明, $x\text{PMnS}-(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷具有弥散性相变特点, 在相变过程中存在明显的介电热滞. 电子结构计算结果表明, 弥散相变的原因是由于不同 B 位原子与周围氧原子成键强度不同所致. 当 x 值较大(或较小)时具有弛豫铁电体特征, 相变弥散性较强; 当组成位于 $x=0.4$ 附近时具有正常-弛豫铁电体特征, 相变的弥散性较弱.

关键词: $x\text{PMnS}-(1-x)\text{PZN}$, 弥散相变, 介电热滞

PACC: 4460, 0570F, 7750

1. 引 言

对于一个化学组成复杂、在同一晶格格点上由多种离子共同占据的复合钙钛矿铁电体, 其化学组成和晶体结构在纳米线度上通常是不均匀的, 这就使得正常铁电—顺电相变温度扩展为一个相变温区, 在材料中形成极化行为不同的微区(极性微区或微畴), 微区的存在使得材料在弱场中发生极化弛豫, 正常铁电体便演化为弛豫型铁电体^[1]. 由于此类材料有很高的科学研究价值, 近年来一直是凝聚态物理学和材料领域的研究热点.

江向平等^[2]对 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 三元系固溶体弛豫型相变进行了研究, Dai 等人采用有序-无序理论很好的解释了 La 改性的四方结构的 PLZT 陶瓷^[3]及 Ti 掺杂的 PMNT 陶瓷^[4]随 La 和 Ti 含量的变化发生从正常铁电体向弛豫铁电体转变的原因. $x\text{PMnS}-(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷材料中同时具有高价取代(Nb_2O_5 , Sb_2O_3)和低价取代(ZnO), 研究其相变结构特点对提高材料的性能及实际应用具有很高的理论价值.

2. 实 验

采用先驱体合成法烧制样品, 可以抑制非钙钛

矿结构的生成, 提高材料的介电性能^[5]. 首先采用 Sol-Gel 工艺合成 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.535}\text{Ti}_{0.465})\text{O}_3$ (PZT), 700℃ 左右煅烧 2h 后的粉料为钙钛矿结构, 氧化锰与氧化锑混合制备 MnSb_2O_6 . 将预合成的 PZT, MnSb_2O_6 与其他氧化物一起按化学计量比 $x\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.95}\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})_{0.28}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.72}\text{O}_3$ 配料($x=0.2-0.8$)简称 $x\text{PMnS}-(1-x)\text{PZN}$, 900℃ 煅烧 2h, 得到钙钛矿结构的粉末. 合成后的粉料经研磨、干燥后加聚乙烯醇粘结剂压成圆片(直径 14mm, 厚度为 1mm). 排胶后, 在 1000—1100℃ 铅保护气氛中烧结 2h. 采用 HP4294 阻抗分析仪测试不同温度下的介电频谱(室温—400℃), 绘制频率分别为 1, 10, 100kHz 时的介电常数和介电损耗温度曲线. 设计合适的计算模型, 采用密度泛函离散变分方法计算了钙钛矿结构 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 晶体的化学键强度.

3. 结果与讨论

3.1. $x\text{PMnS}-(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷的相变特点

图 1 为 $x\text{PMnS}-(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷在不同频率下的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 随温度的变化. 从介电常数温度曲线中可以看出, 在温度 $T < 150^\circ\text{C}$ 时, 介电常数几乎不随温度变化, 说明样品具有很好

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50402014)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zchenw@mail.whut.edu.cn

的介电性能温度稳定性. 随温度升高, 在 300°C 附近出现介电常数最大值 T_{m} , 且在此温度附近介电峰并不尖锐, 存在一个较宽的相变温区, 说明相变属于弥散性相变.

为了解释上述材料的相变特点, 计算了同种结构不同 B 位原子与 O 原子之间的化学键强度(如表 1 所示). 可以看出, 占据晶格的等同位置的多种阳离子与周围 O 离子的化学键作用不一样, 导致不同 $B-O$ 原子相对位移时所需要的能量不同, 表现在

介电温曲线上就是相变需要的温度不同, 导致介电峰的宽化. 相变具有弥散性.

图 1 中看出, 当组成位于 x 值较低或较高区间时相变温区较宽, 说明相变弥散性较强. 室温至 T_{m} 温度内的介电常数与频率有较微弱的依赖性, 在相同温度条件下, 低频下的介电常数略高于高频下的介电常数. 表现为在低温下介电损耗与频率的依赖性不明显, 在 T_{m} 附近, 频率愈低损耗愈大, 说明此组成范围具有典型的弛豫铁电体特征. 由图 2 晶

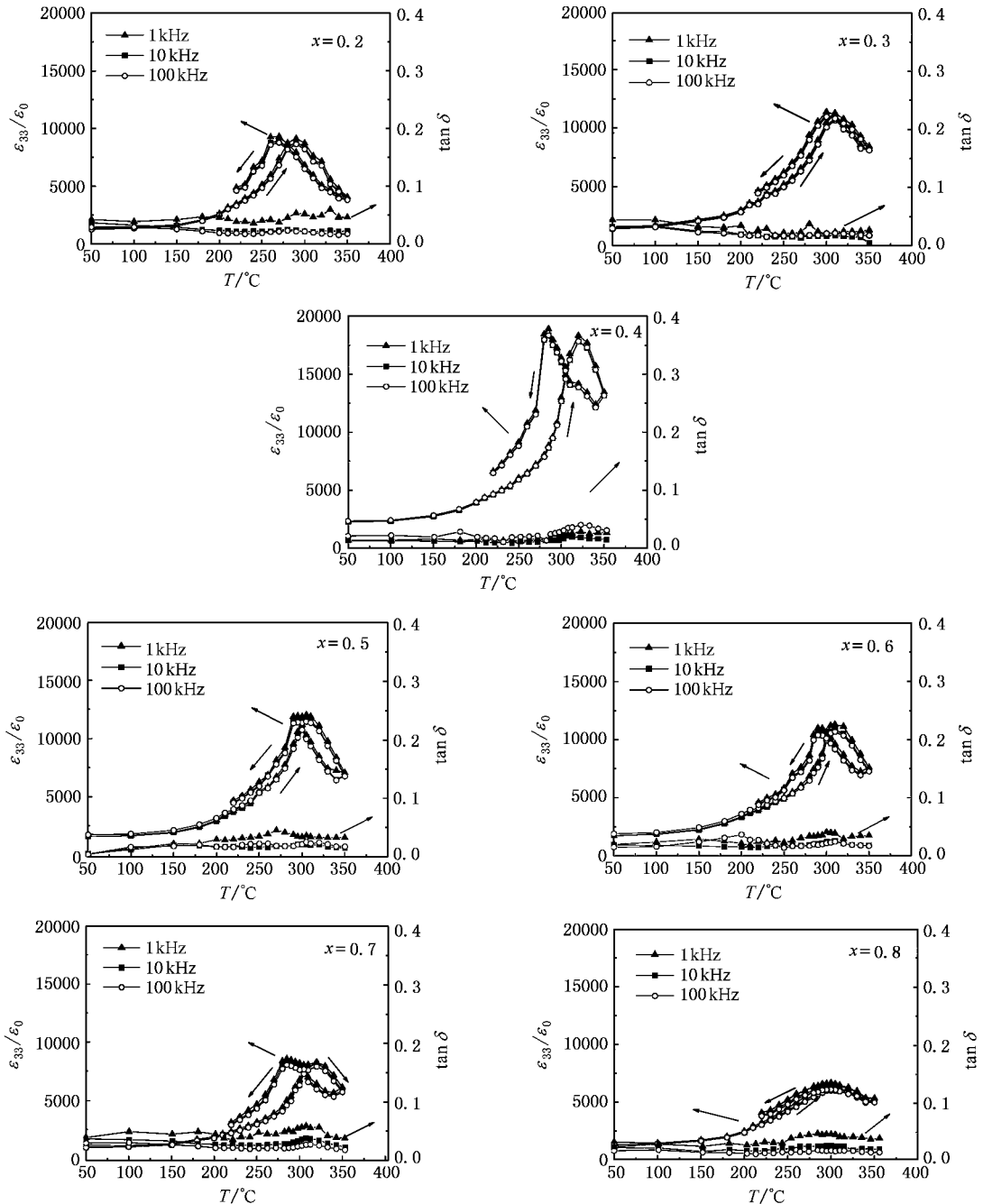


图 1 $x\text{PMn}(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷的介电常数温度曲线

体结构测试知道,此时对应三方相含量较高的区域。组成位于 $x = 0.4$ 附近具有四方相含量较高的晶体结构,此时相变的弥散性特征较弱,介电常数与频率的依赖性也非常微弱,在 T_{ml} 温度附近,介电常数随

温度的变化是一个比较快速的变化过程,不存在由于弛豫极化而引起的大的漏导损耗,说明组成位于 $x = 0.4$ 附近具有正常-弛豫铁电体特征。

关于弛豫型铁电相变产生的原因,许多学者对

表 1 各模型 B—O 键强度

体系	PZT		Pl($\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}$) O_3	Pl($\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3
	四方相	立方相	四方钙钛矿	四方钙钛矿
B 位原子	$\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$	$\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$	$\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}$	$\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$
B 位原子带静电荷	2.2002	2.1967	2.0436	1.9511
// c 轴	0.4709	0.2982	0.3488	0.2999
\perp c 轴	0.2956	0.2980	0.2592	0.2449
B—O 共价键强度				
$B-\text{O}_{\text{av}}$	0.4125	0.2981	0.3189	0.2816
$B-\text{O}_{\perp}$	1.6600	1.0007	1.3457	1.2246

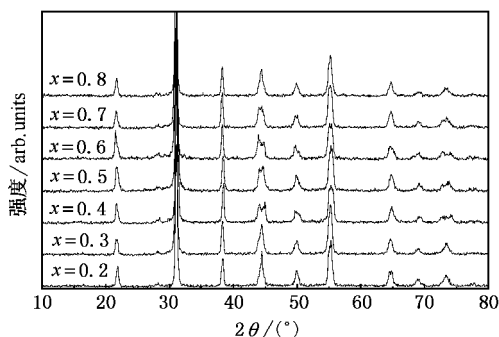


图 2 $x\text{PMnS}(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷的 XRD 曲线

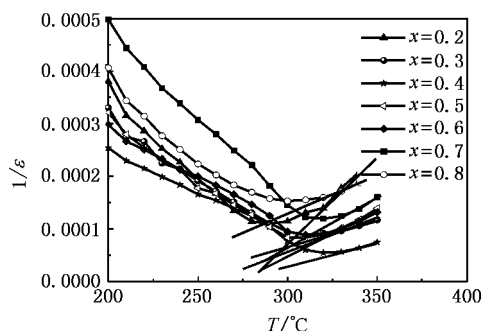


图 3 $x\text{PMnS}(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷的介电常数倒数与温度的关系

其进行了研究,并提出了多种理论模型,常用的有 Smolensky 的成分起伏理论^[6]和姚熹的宏畴-微畴^[7]理论。在 $x\text{PMnS}(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷中,由于 B 位原子的复杂性造成纳米尺度上的不均匀,使得正常铁电体演化为弛豫型铁电体。组成位于 $x = 0.4$ 附近区间时,由于晶体结构以四方相结构为主,且结构中各离子之间的半径差比较大^[8],抑制了微畴和极性微区

的生成,抑制了正常铁电体向弛豫型铁电体的转化,使 $x\text{PMnS}(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷具有正常-弛豫铁电体的特点。

通常可以采用介电常数与温度的关系偏离居里-外斯定理的程度来表示相变的弛豫程度。图 3 为介电常数倒数 $1/\epsilon$ 与温度的关系曲线。可以发现,所研究陶瓷材料的 $1/\epsilon-T$ 关系并不是完全符合居里-外斯定理的直线关系,而是在高于 T_{ml} 一定温度后才能满足,采用 ΔT_{m} 来描述偏离居里温度的程度

$$\Delta T_{\text{m}} = T_{\text{cw}} - T_{\text{ml}}, \quad (1)$$

式中, T_{cw} 表示介电常数 ϵ 开始符合居里-外斯定理的起始温度, T_{ml} 表示介电常数达到最大值时的温度,计算结果列于表 2。可以发现, $x\text{PMnS}(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷样品偏离居里-外斯定理的程度随 x 值的增加先降低后增加,在 $x = 0.4$ 附近的偏离程度最小,这可以说明, $x = 0.4$ 组成附近的样品具有正常-弛豫铁电体的特点,而其他组成附近的样品具有弛豫型铁电体的特点。

表 2 1kHz 条件下 $x\text{PMnS}(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷的相变温度偏离居里温度的程度

样品	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$	$x = 0.7$	$x = 0.8$
$T_{\text{ml}}/^\circ\text{C}$	290	310	320	310	310	320	300
$T_{\text{cw}}/^\circ\text{C}$	320	325	325	320	320	335	320
$\Delta T_{\text{m}}/^\circ\text{C}$	30	15	5	10	10	15	20

3.2. $x\text{PMnS}(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷的介电热滞

从图 1 的升降温曲线比较看出, $x\text{PMnS}(1-x)\text{PZN}$ 陶瓷存在介电热滞现象,且不同组成的样品中

介电热滞程度不同,除 $x = 0.8$ 的陶瓷样品的热滞较小外,其他组成样品均具有很明显的介电热滞现象.升降速度的改变不能消除这种介电热滞现象,说明产生介电热滞现象与材料在温度变化过程中的相变相关,与电位移在相变点的不连续性和体系表面局限性有关^[9].

热滞程度的大小取决于晶体的性质^[10],晶体的铁电相与顺电相的稳定性与晶格振动的非谐效应引起的热滞涨落和原胞间的相互作用有关,非谐效应有利于顺电相的稳定,原胞间的相互作用有利于铁电相的稳定.当顺电相向铁电相转变,即温度由 $T > T_c$ 向 T_c 变化时,若原胞间的相互作用比较强,模很快被软化下来,表现为相变不出现热滞或热滞很小.当非谐效应比较强,则顺电相比较稳定,热滞较大.由图 1 曲线可以看出,由于强烈的非谐效应的存在,

组成 $x = 0.4$ 和 $x = 0.7$ 的陶瓷样品具有明显的介电热滞.组成为 $x = 0.8$ 的陶瓷样品由于原胞间存在较强烈的相互作用而使热滞非常小.

4. 结 论

(1) x PMnS-(1-x)PZN 陶瓷具有弥散性相变的特点,原因是由于不同 B 位原子与周围氧原子成键强度不同所致.

(2) 三方相含量较高组成样品的相变弥散性较强,具有弛豫铁电体特征,四方相含量较高样品的相变弥散性较弱,具有正常-弛豫铁电体特征.

(3) x PMnS-(1-x)PZN 陶瓷相变过程中存在明显的介电热滞.组成 $x = 0.4$ 的陶瓷样品中由于存在着较强烈的非谐效应而产生大的热滞.

- [1] Swartz S L, Shroud T R 1982 *Mater. Res. Bul.* **17** 1245
 [2] Jiang X P, Fang J W, Chen D R, Yin Q R 2000 *Acta Phys Sin.* **49** 802 (in Chinese) [江向平、方健文、陈大任、殷庆瑞 2000 物理学报 **49** 802]
 [3] Dai X H, Xu Z, Viehland D 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1021
 [4] Fan H Q, Kong L B, Zhang L Y, Yao X 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 6143
 [5] Zhou J, Chen W, Sun H J, Xu Q, Zheng J X 2002 *Wuhan Univ. Technol-Mater. Sc. Ed* **17** 27

- [6] Smolensky G A, Isupov V A 1954 *Dokl Akad Nank, USSR.* **96** 53
 [7] Yao X, Chen Z L 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 3399
 [8] Setter N, Cross L E 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 4356
 [9] Ai S T, Wang C L, Zhong W L, Zhang P L 2001 *Acta Phys Sin.* **50** 910 (in Chinese) [艾树涛、王春蕾、钟维烈、张沛霖 2001 物理学报 **50** 910]
 [10] Feng D 1998 *Metal Physics* (Beijing: Science Press) p. 380 (in Chinese) [冯端 1998 金属物理学(第二卷,相变)(北京:科学出版社)第 380 页]

Phase transition of x PMnS(1 - x)PZN ceramics

Zhou Jing Zhao Ran Chen Wen[†]

(School of Materials Science and Engineering , Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China)

(Received 23 September 2005 ; revised manuscript received 9 November 2005)

Abstract

The phase transformation of x PMnS(1 - x)PZN quaternary piezoelectric ceramics was studied and the effect of composition on phase transformation characteristics was also discussed. Results indicate that x PMnS(1 - x)PZN ceramics show disperse phase change characteristic and obvious dielectric thermal lag in the course of the phase change. The result of electronic structure investigation indicates that the disperse phase change should be attributed to the difference in strength of B—O bonds. The material has relaxation ferroelectric characteristics When x value is large (or small) , and shows relatively strong disperse phase change. It has normal-relaxation ferroelectric characteristics when x value is near 0.4 , and shows relatively weak disperse phase change.

Keywords : x PMnS(1 - x)PZN ceramics , disperse phase transition , dielectric thermal lag

PACC : 4460 , 0570F , 7750

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50402014).

[†] Corresponding author. E-mail : chenw@mail.whut.edu.cn