

电荷补偿机制对铕掺杂铌镁酸铅钛酸铅陶瓷 压电性能和弛豫性的影响*

杨静^{1)†} 王文君¹⁾ 刘怡莹¹⁾ 张涛^{2)‡} 朱华泽¹⁾ 李敏¹⁾
于润升³⁾ 曹兴忠³⁾ 王宝义³⁾

1) (西安科技大学理学院, 西安 710600)

2) (西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710600)

3) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

(2025年12月4日收到; 2026年1月8日收到修改稿)

电荷补偿机制对不等价掺杂钙钛矿压电陶瓷的电学性能有重要影响. 本研究用固相反应法制备了 A 位空位补偿 (V_A)、B 位空位补偿 (V_B)、调整 B 位离子比例补偿 (R)、不进行特殊的电荷补偿设计实现补偿 (Reference) 四种 2.5%Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷 (R 中 $d_{33} = 1111$ pC/N), 采用正电子湮没寿命谱 (PALS) 和符合多普勒展宽能谱 (CDBS) 表征陶瓷中的缺陷结构, 分析缺陷对压电性能及弛豫性的影响. PALS 和 CDBS 结果表明 V_A 中缺陷以 A 位空位为主, 其他样品中以 B 位空位为主, 且 V_A 和 V_B 分别是 A, B 位空位浓度最高的, 缺陷分布与设计的电荷补偿方式基本符合. V_A 和 V_B 中局部结构异质性程度高于 R 和 Reference, 具有较高室温介电常数, 但压电系数却相对较小, 这与样品中对畴壁具有钉扎作用、抑制压电响应的氧空位有关. 陶瓷弛豫性也受电荷补偿机制影响, 按照 R, Reference, V_A , V_B 顺序, 居里温度依次降低, 弛豫度依次增大, 这与 A/B 位空位对长程有序结构影响有关. 本研究表明在 Eu-PMN-PT 陶瓷中, 可选择调整 B 位离子比例进行电荷补偿来获得良好压电性能, 可选择产生 B 位空位进行电荷补偿来获得良好弛豫性.

关键词: $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 压电陶瓷, 正电子湮没技术, 空位缺陷

DOI: 10.7498/aps.75.20251665

CSTR: 32037.14.aps.75.20251665

1 引言

$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) 弛豫铁电材料因其出色的电学性能而引起了广泛的研究. PMN-PT 的弛豫性来源于 PMN, 在 PMN 中, B 位 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 随机分布, 导致固有的电荷无序性, 从而表现出弛豫铁电体的典型特征, 即相变弥散和频率色散^[1]. 近年来, 稀土离子掺杂弛豫铁电

材料 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) 体系因其超高压电性能而广受关注^[2-5], 这里压电性能的增强机制不同于传统的准同型相界^[6,7], 即通过组分设计在材料中获得不稳定的相结构, 促进极化旋转从而使压电增强, 而是通过稀土离子掺杂增强局部结构的异质性, 这种异质的局部结构可以产生额外的界面能, 界面能与体相能竞争使自由能曲面平坦化, 从而提高介电和压电性能^[8]. 典型的代表为 Sm-PMN-PT 和 Eu-PMN-PT 陶瓷, 在其中分别

* 国家自然科学基金 (批准号: 12075189, 12004300, 11974275, 12474468) 和陕西省教育厅重点科学研究计划 (批准号: 24JR112) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangjing10@xust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: tzhang@xust.edu.cn

获得了高达 1500 pC/N^[8] 和 1420 pC/N^[9] 的压电性能。

PMN-PT 具有典型的钙钛矿 ABO₃ 结构, 使用稀土离子对其进行掺杂时, 稀土离子可能进入 A 位或 B 位. 如 La, Sm, Eu 被证实主要进入 A 位^[10]. 稀土离子通常为+3 价, 当其进入 A 位 (+2 价) 时为施主掺杂, 当其进入 B 位 (+4 价) 时为受主掺杂. 施主掺杂和受主掺杂都属于不等价掺杂, 由于掺杂的稀土离子与被取代离子之间存在价态差异, 导致体系中电荷不平衡, 需要进行电荷补偿. 受主掺杂需要产生带正电荷的缺陷, 如氧空位进行电荷补偿, 而施主掺杂需要产生带负电荷的缺陷进行电荷补偿^[11]. 当稀土离子进入 PMN-PT 的 A 位进行施主掺杂时, 电荷补偿方式通常有以下几种方式: 1) 产生 A 位空位进行补偿 (V_A); 2) 产生 B 位空位进行补偿 (V_B); 3) 通过调整 B 位元素 Mg/Nb/Ti 比例进行补偿 (R); 4) 不进行特殊的电荷补偿设计, 体系自己实现补偿 (Reference)^[12,13]. 采用不同的电荷补偿方式, 体系的组分设计不同, 以 $x\text{Eu}-0.71\text{PMN}-0.29\text{PT}$ 为例, V_A , V_B , R 和 Reference 对应的组分设计分别为 $\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{Eu}_x[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.71}\text{Ti}_{0.29}]\text{O}_3$, $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Eu}_x[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.71}\text{Ti}_{0.29}]_{(1-x/4)}\text{O}_3$, $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Eu}_x[(\text{Mg}_{(1+x)/3}\text{Nb}_{(2-x)/3})_{0.71}\text{Ti}_{(1-x/4)0.29}]\text{O}_3$, $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.71}\text{Ti}_{0.29}]\text{O}_3$; $x\text{Eu}$.

研究者们很早就注意到, 在铅基钙钛矿压电材料中, 不同电荷补偿方式对材料的微观结构和宏观性能有不同的影响. 1996 年, Gupta 和 Viehland^[12] 用选取电子衍射的方法研究了 La-PMN-PT 陶瓷中通过产生 B 位空位和通过改变 B 位元素比例两种不同的电荷补偿方式的影响, 发现前者导致体系中 B 位离子的有序度增强, 焦绿石杂相增多, 机电性能增强, 而后者则使体系中 B 位离子的有序度降低. 2000 年, Kim 和 Jang^[13] 比较了 A 位空位补偿和 B 位空位补偿型的 La-PT 陶瓷的介电性能后, 指出 B 位空位引起的微观结构的不均匀是该体系由正常铁电体转变为弛豫铁电体的根源. 2011 年, Garcia-Zaldívar 等^[14] 研究 La 掺杂 PZT(PLZT) 陶瓷中 A 空位和 B 位空位两种不同电荷补偿方式对介电和铁电性能的影响, 发现不同电荷补偿方式对介电温谱最大介电常数 ϵ_m 及其对应温度 T_m , 以及弛豫特性都有不同的影响. 2020 年, Pandey 和 Gupta^[15] 研究了 A 位空位、B 位空位以及调整 B 位离子比例三种不同的电荷补偿方式对 Gd^{3+} -

PMN 弛豫陶瓷相结构、介电和铁电性能的影响, 发现调整 B 位离子比例这种补偿方式最有利于增强陶瓷的弛豫特性, 而产生 A 位空位这种补偿方式导致焦绿石杂相产生, 使介电和铁电性能劣化. 可以看出, 在不同的材料体系中, 不同电荷补偿方式对微观结构和宏观性能产生的影响不同, 有的电荷补偿方式对增强弛豫性有利, 有的电荷补偿方式对增强介电、铁电或压电性能有利. 只有对不同电荷补偿方式的影响进行系统研究, 才能根据材料性能的调控需求, 选择合适的电荷补偿方式.

Eu-PMN-PT 陶瓷作为通过增强局部结构异质性获得超高压电性能的代表, 目前尚无关于不同电荷补偿方式对其结构和性能影响的系统研究. 在压电陶瓷中, 缺陷以非本征贡献的形式对压电性能有重要影响^[16]. 在 Eu-PMN-PT 陶瓷中, 存在复杂的缺陷. 由于材料中含铅, 铅在高温煅烧时易挥发形成 A 位 Pb 空位, 以及伴随 Pb 空位而产生的氧空位. 而采用不同的电荷补偿方式, 通过组分设计又在材料中引入额外的缺陷, 如 A 位空位、B 位空位等, 且这些空位还有可能结合形成缺陷偶极子或者空位团簇. 不同类型的缺陷, 对材料的介电、压电和铁电等宏观性能将产生不同的影响. 而研究不同缺陷对宏观性能影响的前提, 是对缺陷进行准确、系统地表征. 正电子湮没谱学技术是一种以正电子作为探针对材料微观缺陷结构进行表征的特色方法. 其中正电子湮没寿命谱 (PALS) 反映缺陷的大小和缺陷的浓度, 符合多普勒展宽能谱 (CDBS) 则能够判别缺陷周围的化学环境^[17,18]. 本研究采用正电子湮没谱学技术对以下几种电荷补偿方式的 Eu-PMN-PT 中的微观缺陷进行表征, 分析不同缺陷对介电、铁电和压电性能的影响.

2 实验

2.1 样品制备

本实验采用传统固相烧结法制备 V_A , V_B , R 和 Reference 四种电荷补偿类型的 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷. 采用两步烧结法, 首先将 MgO(99.99%) 和 Nb₂O₅(99.99%) 在 1100 °C 烧结 6 h 合成 MgNb₂O₆(MN), 原料中 MgO 过量 3% 以抑制焦绿石相形成. 然后再将 MN 与 PbO(99.99%), TiO₂(99.99%), Eu₂O₃(99.99%) 按照比例称量混合, 加入适量无水乙醇混合球磨 24 h, 烘干粉末 850 °C

预烧 2 h, 预烧粉体再次球磨 24 h, 干燥后加入 PVA 胶造粒, 压成 1 mm 厚的圆盘, 排胶后在 1250 °C 烧结 2 h 得到陶瓷. 考虑到 PbO 在高温烧结中可能造成铅挥发, 因此原料中使用的 PbO 过量 5%. 为测量电学性能, 部分陶瓷表面磨平后被银, 800 °C 烧结 15 min 得到银电极, 方便进行后续电学测试.

2.2 性能测试与表征

采用德国布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 表征物相结构: 10°—80° 区间以 6°/min 快扫, 42°—46° 区间以 1°/min 慢扫以提升特征峰分辨率; 借助荷兰飞纳 Phenom/Pro 台式扫描电子显微镜 (SEM) 观测样品表面微观形貌; 利用 Agilent A4980E 型 LCR 测试仪在 0.1—100 kHz 频率范围内测定样品室温下介电性能随频率的变化和 RT-400 °C 范围内介电性能随温度的变化; 通过 Radiant Model 609B 铁电测试仪获取电滞回线及电流密度-电场 (J - E) 曲线; 采用中国科学院 ZJ-3 型准静态 d_{33} 测试仪测定压电常数, 极化前, 将样品置于常温硅油浴中; 采用高压电源施加 20 kV/cm 电场极化 1 h. 极化结束后, 在室温下静置 24 h 以消除残余电荷, 压电性能测试时每个组分取多片样品进行测量, 取压电系数的平均值作为该组分样品的最终压电系数; 使用 RMS10001 型 (BALAB) 高温绝缘材料电阻率测量系统在极限真空值为 200 Pa, 升温速率为 1 °C/min 条件下测试样品热释电系数.

为系统表征样品内部缺陷, 在中国科学院高能物理研究所正电子研究平台开展正电子湮没寿命

谱 (PALS) 与符合多普勒展宽能谱 (CDBS) 测试. PALS 采用传统“快-慢”符合法, ^{22}Na 源 (kapton 衬底) 夹持于两片相同样品间形成类三明治结构, 寿命谱总计数达 2×10^6 以保障统计可靠性, 经通用分析软件 LT-9 三成分拟合解析. CDBS 测试中, 两个高纯锗探测器面对面共线布置, 同步探测湮没释放的两个 511 keV 特征光子, 512×512 符合矩阵中谱图总计数达 1×10^7 以确保统计有效性; 沿着 $E_1 + E_2 \approx 2m_0c^2 - E_B$ (E_B 为电子结合能) 的方向提取符合对角矩形区域 ($\Delta E = 2.2$ keV), 与选定参比样品能谱作商谱, 可显著表征不同缺陷类型及含量差异.

3 结果与讨论

图 1 为 Eu-PMN-PT 压电陶瓷样品的 XRD 谱图, 如图 1(a) 所示, 各样品的特征峰与标准卡 PDF157487 峰位一致, 表明样品具有典型的钙钛矿结构; 图 1(b) 显示的是 29°—33° 的特征峰放大图, 不同电荷补偿机制并未导致衍射峰位发生明显偏移, 但在 A 位空位型补偿和不进行缺陷补偿设计的对照组中 $2\theta = 29.4^\circ$ 附近均观察到少量的焦绿石相, 在 Gd-PMN 陶瓷中同样在 A 位空位补偿样品中出现最多的焦绿石相 [15]. 由此可以推测: 1) 不进行缺陷补偿设计对照组 Reference 可能与 A 位空位缺陷补偿方式 V_A 相同, 进一步分析需要参照缺陷表征结果; 2) 由于所有样品均在相同条件下烧结, 而 V_B 和 R 中无焦绿石相, 因此可以排除 V_A 和 Reference 中的焦绿石相是由于烧结过程中铅挥发造成的. 在 V_A 中, 样品中产生了额外的 A 位空位, 即铅空位, 这与铅挥发产生铅空位具有

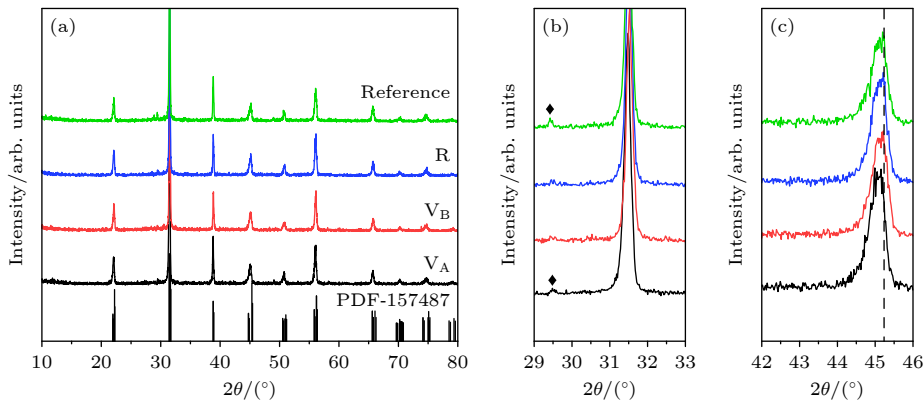


图 1 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷的 XRD 谱图 (a) $2\theta = 10^\circ$ — 80° ; (b) $2\theta = 29^\circ$ — 33° ; (c) $2\theta = 42^\circ$ — 46° 的选定区域

Fig. 1. XRD patterns of 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT ceramics: (a) $2\theta = 10^\circ$ — 80° ; (b) $2\theta = 29^\circ$ — 33° ; (c) selected region of $2\theta = 42^\circ$ — 46° .

相同的结果,因此在 V_A 中焦绿石相产生机制与铅挥发相同. 图 1(c) 显示的是 42° — 46° 特征峰的慢扫图谱,所有陶瓷均呈现出 (200) 单峰,对应 R 相,表明不同缺陷补偿机制未导致明显相转变. 所有陶瓷 (200) 谱峰位置未发生明显偏移,表明不同的电荷补偿方式对晶胞体积影响较小. 图 2 为 Eu-PMN-PT 陶瓷样品的 SEM 图像,所有陶瓷均显示出均匀、致密的微观结构,基本无孔隙,统计得到的平均晶粒大小为 $(5\pm 0.6)\ \mu\text{m}$,表明不同电荷补偿机制对 Eu-PMN-PT 陶瓷的晶粒尺寸未造成显著影响.

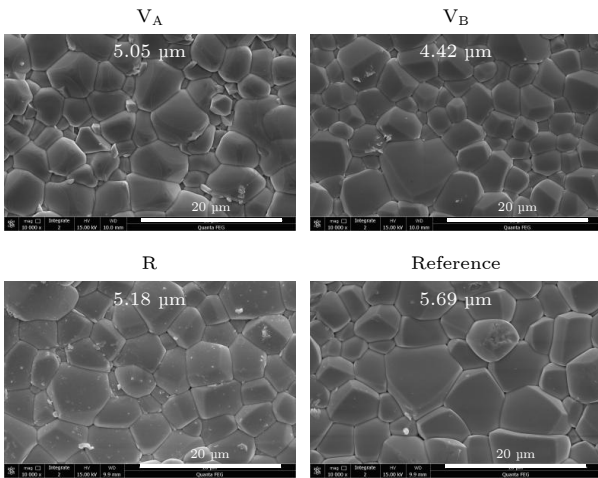


图 2 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷的 SEM 图像
Fig. 2. SEM image of 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT ceramic.

由于不同电荷补偿机制直接影响陶瓷中的缺陷结构,使用正电子湮没谱学技术包括正电子湮没寿命谱 (PALS) 和符合多普勒展宽能谱 (CDBS) 对陶瓷中的缺陷进行了表征. 使用 LT-9 对得到的 PALS 谱进行分析,先进行三寿命自由拟合,发现第一个成分的寿命 τ_1 在 175 ps 附近波动,这个值正好是正电子在 PT 完美晶格中的 B 位空位的湮没寿命^[19],因此我们将第一个成分的寿命固定为 175 ps,再进行三寿命拟合,结果如表 1 所列,第三成分的寿命在 2.5 ns 附近,其对应的强度不到 1%,并且不同样品之间差异很小,因此在以下分析中忽略第三成分,将第一和第二成分进行归一化处理,归一化的正电子湮没寿命参数如表 2 所列. 将第一成分 τ_1 固定为 B 空位湮没寿命后, τ_2 的寿命在 (287 ± 10) ps,对应正电子在 A 位空位或其复合缺陷中的湮没寿命. 由表 2 可以看到,在所有陶瓷中, V_A 样品中 A 位空位浓度最高, V_B 样品中 B 位空位浓度最高,表明样品中的实际缺陷分布与设计的电荷补偿方式基本吻合. 在 V_A 中缺陷以 A 位空位为主,而在 V_B , R 和 Reference 中缺陷则以 B 位空位为主. 前文根据 XRD 结果 V_A 和 Reference 中均出现焦绿石二次相推测两者中电荷补偿机制可能相同,然而 PALS 结果揭示两者中缺陷类型不同,说明两个样品中电荷补偿机制不同. 注意到, R 和 Reference 中 A 位空位、B 位空位的浓度均相近,

表 1 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷 PALS 解谱结果 (τ_1 固定为 175 ps)

Table 1. Decomposed PALS results of 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT ceramics (with τ_1 fixed to 175 ps).

Sample	V_A	V_B	R	Reference
τ_1/ps	175	175	175	175
$I_1/\%$	43.99 ± 0.33	59.15 ± 0.61	58.31 ± 0.66	58.09 ± 0.80
τ_2/ps	287.0 ± 1.3	297.8 ± 2.4	287.5 ± 2.5	277.7 ± 2.6
$I_2/\%$	55.36 ± 0.33	39.95 ± 0.61	41.18 ± 0.66	40.93 ± 0.81
τ_3/ps	2482 ± 95	2724 ± 93	2640 ± 120	2732 ± 56
$I_3/\%$	0.642 ± 0.021	0.898 ± 0.023	0.510 ± 0.019	0.985 ± 0.023
Fit's variance	1.0409	1.0954	1.0175	0.9801

表 2 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷归一化 PALS 解谱结果

Table 2. Normalized parameters of decomposed PALS results of 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT ceramics.

Sample	V_A	V_B	R	Reference
τ_1/ps	175	175	175	175
$I_1/\%$	44.27 ± 0.33	59.69 ± 0.61	58.60 ± 0.66	58.66 ± 0.80
τ_2/ps	287.0 ± 1.3	297.8 ± 2.4	287.5 ± 2.5	277.7 ± 2.6
$I_2/\%$	55.73 ± 0.33	40.31 ± 0.61	41.40 ± 0.66	41.34 ± 0.81
$I_2/I_1/\%$	1.26	0.68	0.71	0.70
Fit's variance	1.0409	1.0954	1.0175	0.9801

表明在不进行电荷补偿设计时,样品中会自发通过调整 B 位离子浓度来实现电荷补偿. 因此, V_A 和 Reference 中出现焦绿石二次相的原因不同,前者与铅空位有关^[20],而后者则与样品中自发调整 B 位离子浓度时产生富 Nb 区域有关^[21].

PALS 反映出陶瓷中存在 A/B 位空位,为进一步确认这一点,测量了多普勒展宽能谱 CDBS. 以未掺杂 0.71PMN-0.29PT 为参比样品,得到的商谱如图 3 所示. 由图 3 可以看到, Eu-PMN-PT 样品在动量约 $9 \times 10^{-3} m_0c$ 给出一个峰,对应 O 2p 电子的特征峰. 那么正电子在哪种缺陷周围与氧原子的电子发生湮没呢? 氧空位由于其正电荷属性,捕获正电子的概率非常低,可排除 O 2p 峰来源于氧空位. 那么该峰就应该与正电子在 A 位或 B 位相关缺陷中湮没有关. 考虑到 B 位原子位于氧八面体的中心,周围有 6 个最近邻的氧原子, A 位原子也被氧离子包围,但是其与氧原子距离较长. 因此,正电子主要在 B 位空位周围与 O 2p 电子发生湮没, O 2p 峰反映 B 位空位的信息. 在掺杂氧化锆^[22]和 La 掺杂 SrTiO₃^[23] 研究中有相似的结论. 所有 Eu-PMN-PT 陶瓷的 CDBS 商谱都给出了 O2p 峰,确认 B 位空位存在. 不同电荷补偿类型的陶瓷中 O 2p 峰强度不同,反映其中 B 位空位浓度存在差异. 图 3(b) 的 O2p 峰放大图可以看出, V_B , R, Reference 中 B 位空位浓度比较接近,都大于 V_A 中 B 位空位的浓度. CDBS 和 PALS 的结果一致. 值得一提的是在产生 A 位空位进行电荷补偿的 V_A 中也存在一定浓度的 B 位空位,推测可能有少部分 Eu 离子进入 B 位.

为定量表征 CDBS 能谱在低动量和高动量区的变化,计算了 S , W 参数. S 参数定义为 CDBS 和谱动量 P_L 在 $0-4 \times 10^{-3} m_0c$ 范围内的计数与整个能谱总计数之比,主要反映低动量电子的湮没信息,即空位型缺陷的信息, W 参数定义为动量 P_L 在 $11 \times 10^{-3} m_0c-21 \times 10^{-3} m_0c$ 范围内的计数与整个能谱总计数之比,主要反映高动量带有元素指纹的核芯电子的湮没信息,即湮没位点附近的化学环境信息,如缺陷周围的化学环境信息. 通过拟合 W - S 参数的变化趋势,可推断缺陷演化机制. 当 (W , S) 数据点分布在同一条直线附近,表明缺陷类型相同,同一直线上不同数据点表明缺陷浓度发生变化. 而当数据点不在一条直线上^[24-26],则表明缺陷类型发生变化. 不同电荷补偿的 Eu-PMN-PT 陶

瓷由 CDBS 能谱计算得到的 S - W 参数曲线如图 4 所示,从图中可以清楚地看到 V_B , R, Reference 三个样品的 (S , W) 数据点分布在同一条直线上,而 V_A 的数据点明显偏离了这条直线,表明 V_B , R, Reference 三者中缺陷类型相同;而 V_A 中缺陷类型则发生了变化. 这与 PALS 结果, V_A 中缺陷以 A 位空位为主, V_B , R, Reference 中的缺陷则以 B 位空位为主是一致的.

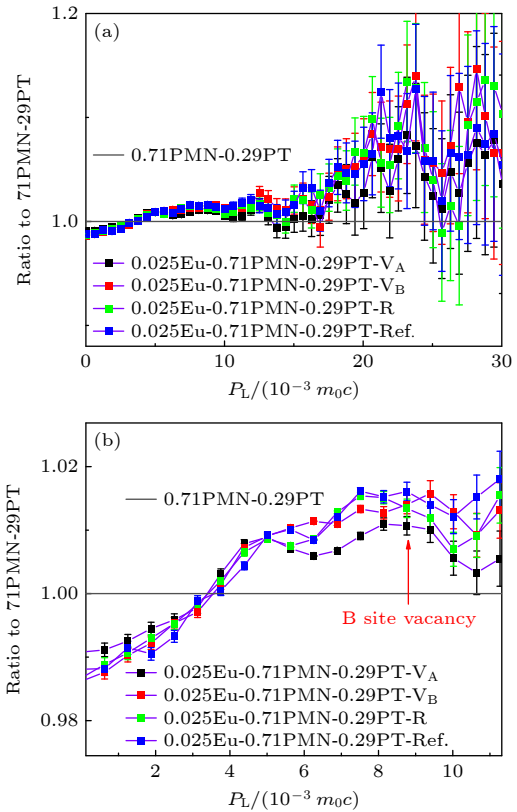


图 3 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷的 CDBS 商谱结果 (以未掺杂 0.71PMN-0.29PT 为参比)

Fig. 3. CDBS ratio curves of 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT ceramics, using undoped 0.71PMN-0.29PT as the reference.

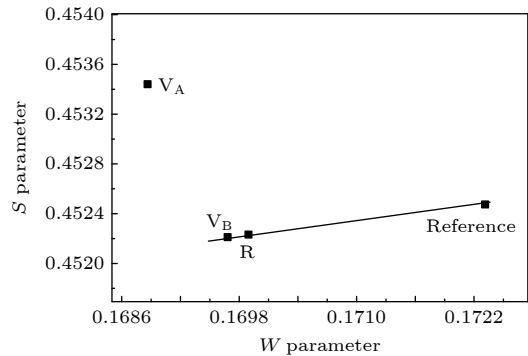


图 4 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 样品的 S - W 参数分布图
Fig. 4. 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT S - W parameter distribution diagram of the sample.

分析了微观结构后, 接下来对陶瓷进行电学性能表征. 图 5 给出了 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷介电常数和介电损耗随频率的变化. 所有陶瓷的介电频谱均呈现出典型铁电体的特征, 即随着频率增大, 介电常数逐渐减小. 在 1 kHz, V_A , V_B , R 和 Reference 室温下的相对介电常数分别为 7046, 6674, 6504, 5971, 相对介电常数依次减小. 所有陶瓷介电损在 0.05—0.06 之间变化, 说明陶瓷的绝缘性较好. 在 100 kHz 以上, 陶瓷的介电损耗随电场频率升高而增大, 这是偶极子惯性效应, 即陶瓷的内部极化状态跟不上外加电场的变化, 产生滞后, 引起介电损耗. V_B 的介电损耗高于其他陶瓷, 这与该样品较强的弛豫性有关, 将在后文讨论. Eu-PMN-PT 陶瓷的优异压电性能与稀土离子增强局部结构异质性, 使得室温下介电常数显著增大有关^[9]. 介电频谱在对数模式下进行线性拟合, 拟合得到的斜率被认为是局部结构异质性程度的度量^[27-29], 斜率越大, 局部结构异质性越强. 图 6 显示的 Eu-PMN-PT 介电频谱 (对数模式) 的拟合结果, 未掺

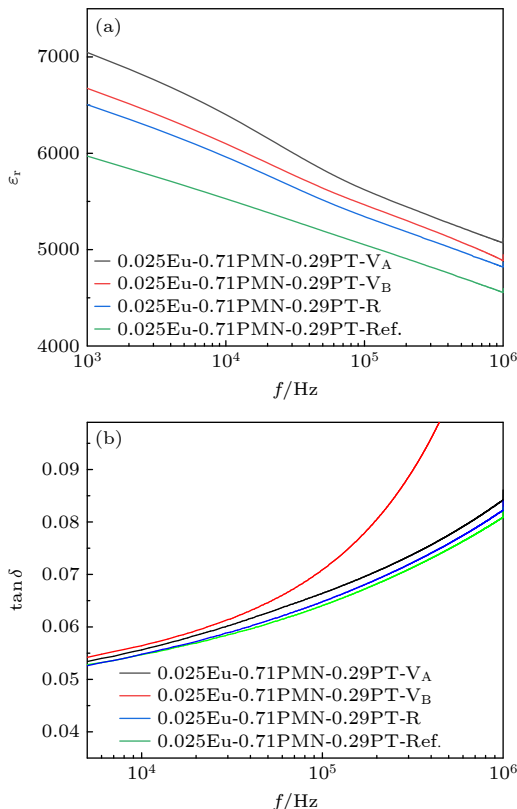


图 5 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷的介电频谱 (a) 介电常数; (b) 介电损耗

Fig. 5. The dielectric constant spectrum of 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT ceramics: (a) Dielectric constant; (b) dielectric loss.

掺杂、 V_A , V_B , R 和 Reference 的斜率 (任意单位) 分别为 -149.5, -782.2, -631.6, -620.7 和 -479.4, Eu 掺杂样斜率远大于未掺杂样, 证实 Eu 掺杂使局部结构异质性显著增强, 对于不同电荷补偿型的样品, 局部结构异质性程度按照 V_A , V_B , R 和 Reference 的顺序依次降低, 说明空位补偿 (V_A 和 V_B) 有利于极化结构不均匀性增强, V_A 补偿方式效应最显著. 样品中不进行特殊设计、自发实现电荷补偿的 Reference 局部结构异质性程度远低于通过组分进行电荷补偿设计的 V_A , V_B 和 R, 表明该方式不利于增强局部结构异质性. Eu 掺杂样局部结构异质性远大于未掺杂样, 这与稀土 Eu 取代 Pb 形成的替位缺陷有关^[17], 由于在四种样品中, Eu 的掺杂浓度相同, 故 Eu 形成的替位缺陷浓度相同, Eu 替位缺陷对局部结构异质性的影响应相同. PLAS 和 CDBS 结果证实, 不同电荷补偿型的陶瓷中空位型缺陷不同, 而空位型缺陷对局部结构异质性的影响和 Eu 替位缺陷的影响是叠加在一起的. 在 V_A 中, A 位空位浓度最高, 其局部结构异质性程度最高, 表明 A 位空位对局部结构异质性的增强作用最显著.

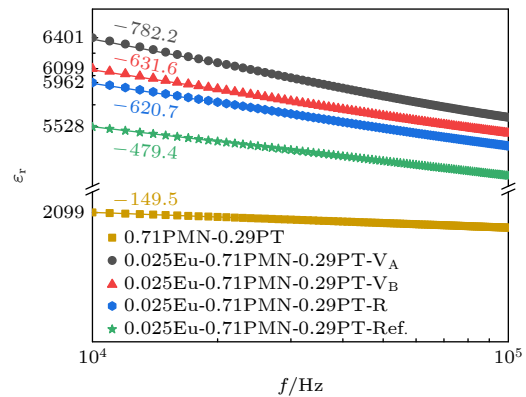


图 6 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷的介电常数与对数频率的关系, 该线为最小二乘拟合结果

Fig. 6. Permittivity vs. log frequency of 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT ceramics, the line are the result of least-squares fitting.

在 30 kV/cm 的电场下测量得到了 Eu-PMN-PT 陶瓷室温下的 P - E 电滞回线和 J - E 曲线, 如图 7(a) 和图 7(c) 所示, Eu-PMN-PT 陶瓷均呈现出具有良好四方度的电滞回线, J - E 曲线在第一、三象限各有一个电流密度峰, 表明陶瓷处于正常铁电相. 不同电荷补偿方式对陶瓷的电滞回线形状有一定影响. 为定量分析不同电荷补偿方式引起的陶

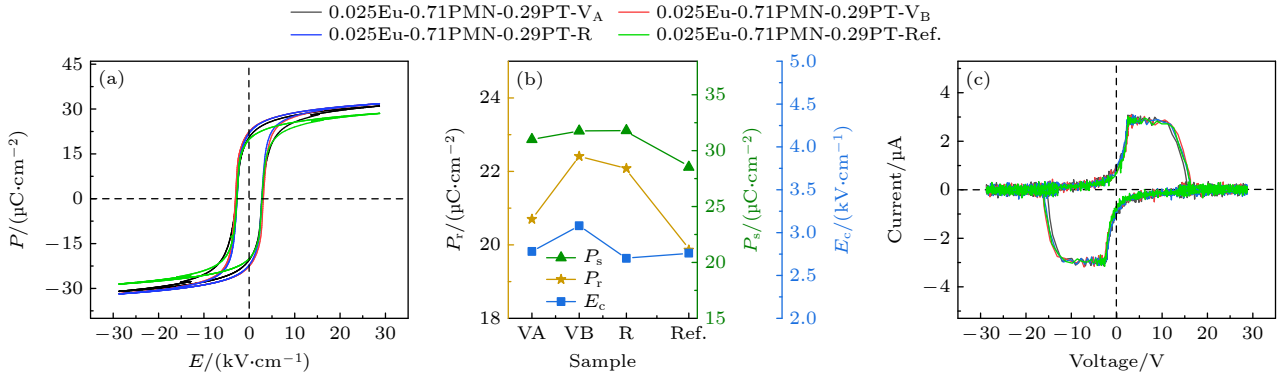

 图 7 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷的铁电性能 (a) P - E 电滞回线; (b) P_s , P_r , E_c 参数; (c) J - E 曲线

 Fig. 7. Ferroelectric properties of 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT: (a) P - E hysteresis loops; (b) P_s , P_r , and E_c parameters; (c) J - E curves.

瓷电滞回线的变化, 通过以下公式^[30] ((1) 式) 来计算 R_{sq} :

$$R_{sq} = \frac{P_r}{P_{sat}} + \frac{P_{1.1E_c}}{P_r}, \quad (1)$$

式中, R_{sq} 表示电滞回线的四方度; $P_{1.1E_c}$ 是电场强度 $E = 1.1E_c$ 处的极化强度, 完美电滞回线的 $R_{sq} = 2$. 经过计算, V_A , Reference, R, V_B 的 R_{sq} 值分别为 0.852, 0.950, 0.951, 0.967, R_{sq} 值逐渐增大, 表明陶瓷的铁电性增强. 图 7(b) 给出了不同电荷补偿方式对饱和极化 P_{sat} 、剩余极化 P_r 、矫顽场 E_c 的影响, 从图中可以看到, R 中 P_{sat} 最大, 表明该陶瓷在铁电相转变点附近可翻转的电畴比例最大. V_B 中 P_r 最大, 且 R, V_B 中 P_{sat} 和 P_r 值均大于 V_A 和 Reference, 这可能与 V_A 和 Reference 中有焦绿石相形成有关, 焦绿石相陶瓷的铁电性能劣化. 值得注意的是, V_A 和 V_B 的 E_c 明显大于 R 和 Reference. E_c 反映电畴翻转的难易程度. 氧空位和缺陷偶极子对畴壁有钉扎作用, 当材料中氧空位或缺陷偶极子浓度增大时, 畴壁翻转变难, E_c 增大^[31]; 另一方面, 晶格形变也对电畴翻转有影响, 比如在 PMN-PT 中四方相中电畴翻转要比菱方相困难, 当材料中四方相比比例增大, 也会使 E_c 增大^[9]. 在我们研究的 Eu-PMN-PT 陶瓷中, 不同电荷补偿类型的陶瓷均为菱方相, 未发生结构相变. 并且, 无论 P - E 曲线, 还是缺陷表征的结果都没有给出缺陷偶极子存在的信号, 可以排除 E_c 变化与结构相变或者缺陷偶极子有关. 因此 E_c 的变化主要与氧空位有关. V_A 和 V_B 的 E_c 明显大于 R 和 Reference, 说明在 A/B 位空位补偿的陶瓷中, 氧空位浓度高于其他补偿方式.

陶瓷的压电性能测试结果如图 8 所示. 压电常

数由 V_A 的 984 pC/N 增加到 V_B 的 1028 pC/N 和 R 的 1111 pC/N, Reference 的压电常数略微下降, 为 1033 pC/N. 陶瓷的压电性能与介电、铁电性能密切相关, 其基础关系式是 $d_{33} = 2P_r Q_{11} \epsilon_r$, 其中 d_{33} 是压电系数, P_r 是自发极化强度, Q_{11} 电滞系数, ϵ_r 介电常数, Q_{11} 对于组分变化影响很小, 因此, P_r 和 ϵ_r 是决定压电系数 d_{33} 的两个重要因素^[32]. 表 3 中给出了不同电荷补偿类型的 Eu-PMN-PT 陶瓷的介电、铁电和压电性能, $P_r \cdot \epsilon_r$ 的变化规律为: $V_B > V_A > R > \text{Reference}$, 如果没有其他影响压电性能的因素, d_{33} 的变化规律应与 $P_r \cdot \epsilon_r$ 一致. 然而, V_A 和 V_B 却出现了反常, 其 $P_r \cdot \epsilon_r$ 值较大, 但 d_{33} 却小于另外两组样品, 说明有其他因素影响陶瓷的压电性能.

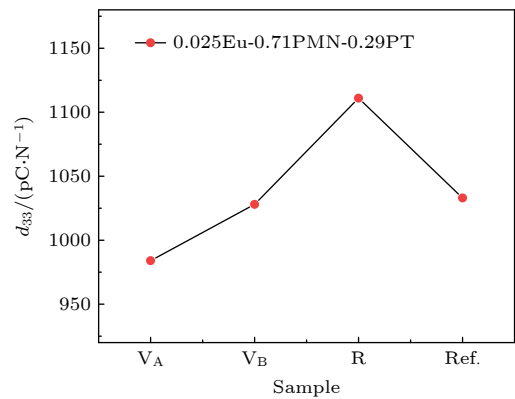


图 8 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷的压电性能

Fig. 8. Piezoelectric properties of the 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT ceramics.

缺陷对陶瓷的压电性能有重要影响. PALS 和 CDBS 结果反映了不同电荷补偿机制对 Eu-PMN-PT 陶瓷中 A 位空位和 B 位空位的影响很大. V_A 中缺陷以 A 位空位为主, V_B , R, Reference 中

表 3 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷的介电、铁电和压电特性
 Table 3. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT ceramics.

Sample	ϵ_r ($f = 1$ kHz)	$P_r/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	$P_r\cdot\epsilon_r$	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	$E_C/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$
V _A	7046	20.70	145852.20	984	2.78
V _B	6674	22.41	149564.34	1028	3.08
R	6504	22.08	143608.32	1111	2.70
Reference	5971	19.86	118584.06	1033	2.76

的缺陷则以 B 位空位为主. 在铅基钙钛矿压电陶瓷中, A 位铅空位能极大地促进畴壁运动, 因此对压电性能有促进作用. 而我们之前关于 S_m-PZT 陶瓷的研究表明, B 位空位对压电性能也有一定促进作用^[33]. 因此前文提到的 V_A 和 V_B 中压电常数与 $P_r \cdot \epsilon_r$ 值相比出现反常变小的现象, 不能用 A 位或 B 位空位来解释. 在 ABO₃ 钙钛矿结构中, 除了 A 位和 B 位空位缺陷, 还有一种重要的缺陷是 O 空位. 然而, 由于氧空位带正电, 不容易捕获正电子, 因此正电子湮没谱学技术不能直接给出氧空位的信息. 铁电性能测试结果显示, V_A 和 V_B 的 E_C 明显大于 R 和 Reference, 说明在 A/B 位空位补偿的陶瓷中, 氧空位浓度高于其他补偿方式. V_A 和 V_B 中压电常数与 $P_r \cdot \epsilon_r$ 值相比出现反常变小的现象, 是因为这两个样品中氧空位浓度相对较高, 氧空位对畴壁具有钉扎作用, 对压电性能有抑制作用.

不同电荷补偿机制也可能影响陶瓷的弛豫特性, 介电温谱可以反映陶瓷的弛豫性. 图 9(a)–(e) 中给出了室温到 400 °C 范围内未掺杂和不同电荷补偿机制样品的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 的温度依赖性. 所有样品的介电曲线随温度的升高先平缓上升, 后缓慢下降, 形成一个对应铁电-顺电相变的介电峰, 介电峰对应的温度即为居里温度 T_m . 在低温区没有出现介电异常现象, 表明低温区没有发生温度诱导相变. 所有样品都显示出典型的弛豫特性, 即宽化的介电峰, 并且 T_m 随着频率的增加向更高的温度移动. 为了更加清晰地比较不同电荷补偿机制对介电性能的影响, 图 9(f) 中展示所有样品 1 kHz 的测量结果, 可以看到, 电荷补偿机制对居里温度 T_m 和最大介电常数 ϵ_m 均产生了可观测的影响, 未掺杂 0.71PMN-0.29PT 陶瓷的 ϵ_m 值为 25992, T_m 值为 129.90 °C, 而 Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷的 ϵ_m 值按照 R, Reference, V_B, V_A 的顺序依次降低, 分别为 32191, 28826, 28187, 28002, ϵ_m 的平均值为 29301.5, 掺杂离子 Eu 导致 ϵ_m 平

均增大了 12.7%, 这是稀土离子掺杂导致局部结构异质性增强的结果; V_A, V_B, R, Reference 的 T_m 值分别为 89.84 °C, 87.79 °C, 91.63 °C, 89.53 °C, T_m 的平均值为 89.70 °C, 掺杂离子 Eu 导致 T_m 下降了 30.9%, 而电荷补偿机制引起的 T_m 的变化仅为 1.5%, 可见电荷补偿机制对 T_m 的影响远小于掺杂离子本身的影响.

居里温度 T_m 的变化可能对室温热释电性能产生影响. 图 10 中给出了室温到 120 °C 范围内不同电荷补偿机制 Eu-PMN-PT 陶瓷的热释电系数随温度的变化趋势. V_A, V_B, Reference 和 R 的热释电峰对应温度 T_p 分别为 69 °C, 75 °C, 77.5 °C 和 78 °C. 左上角室温附近热释电能的放大图显示, 室温附近的热释电系数按照 V_A, V_B, Reference 和 R 的顺序依次升高, 表明热释电峰对应温度 T_p 向室温附近移动, 促使室温热释电系数升高. 另外, 注意到不同电荷补偿机制陶瓷的热释电峰对应温度 T_p 与介电居里温度 T_m 的变化趋势一致, 这是因为热释电峰和介电峰都与顺电-铁电相变有关.

Eu-PMN-PT 为弛豫铁电体, 为比较不同电荷补偿机制对陶瓷弛豫性的影响, 采用以下两种方法定量分析弛豫度: 1) 介电峰的展宽也反映弛豫铁电体相变的弥散程度, 通常将介电峰归一化后, 用 $0.8\epsilon/\epsilon_m$ 附近的宽度 W 来表征弥散程度, W 越大表示弥散程度越大, 弛豫度越高; 2) 在高温区 ($T > T_m$), 材料的介电常数随温度的变化偏离居里-韦斯定律, 其介电弛豫行为通常采用修正的居里-韦斯定律来表征^[34]:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C}. \quad (2)$$

用 (2) 式对 Eu-PMN-PT 陶瓷在 1 kHz 下的介电常数的温度依赖性进行拟合, 得到的扩散系数 γ 通常用来表示弛豫铁电体的弛豫程度, 对于遵循居里-外斯定律的正常铁电体 $\gamma = 1$, 完全弛豫铁电体的 $\gamma = 2$, 对于一般弛豫铁电体材料 $1 \leq \gamma \leq 2$.

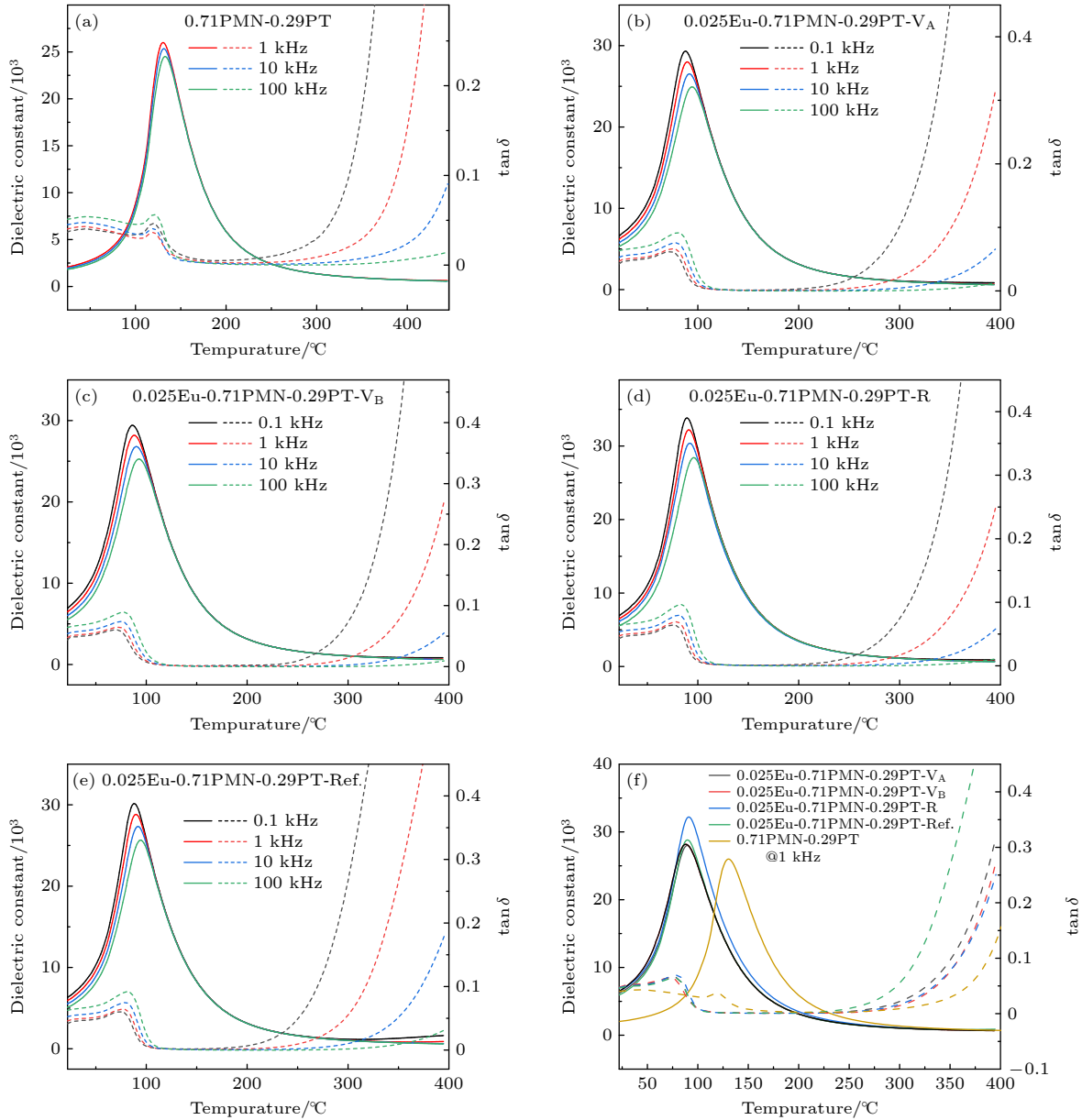


图 9 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷介电温谱

Fig. 9. Ceramic dielectric temperature spectrum: 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT.

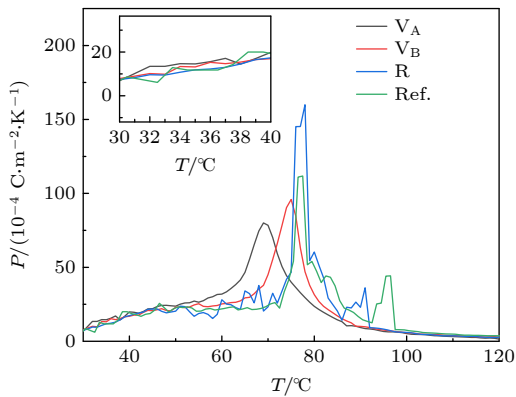


图 10 热释电系数随温度的变化

Fig. 10. Variation of pyroelectric coefficient with temperature.

图 11(a) 给出了不同电荷补偿机制的 Eu-PMN-PT 陶瓷在 1 kHz 频率下的归一化形式的 ϵ'/ϵ'_m 与 T/T_m 的 $\epsilon'(T)$ 曲线, 用 $0.8\epsilon/\epsilon_m$ (图中虚线所示) 的宽度来表征相变弥散程度, 图上的表格中给出了计算出的 W 参数, 可以看到, 相变弥散程度按照 R, Reference, V_A , V_B 的顺序依次增大, 表明 R 的弛豫度最小, V_B 的弛豫度最高. 图 11(b) 显示了用修正的 Curie-Weiss 定律 Eu-PMN-PT 陶瓷在 1 kHz 下的介电常数的温度依赖性拟合的结果, 拟合得到的 γ 值按照 R, Reference, V_A , V_B 的顺序依次增大, 和归一化形式的 ϵ'/ϵ'_m 与 T/T_m 的 $\epsilon'(T)$ 曲线结果一致, 表明空位型缺陷补偿方

式对弛豫行为的影响较大, B 位空位的效应最显著. 这与文献报道的 B 位空位导致 La-PT^[13] 体系由正常铁电体变成弛豫铁电体的结论是一致的. V_B 的弛豫性是最强, 而材料的弛豫性影响其介电损耗, 比如在 PMN-PT 陶瓷中引入 $((\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{ZrO}_3)$ BNZ, 弛豫性增强, 介电损耗也随之增大^[35], 在另一研究中将 PMN-PT 和 PZT 的介电频谱进行了比较, 弛豫性 PMN-PT 的介电损耗在 100 kHz 以上显著高于非弛豫 PZT 陶瓷^[36], 在不含铅的 NBT-BT 体系中, 发现淬火处理使材料的弛豫性减弱, 其介电损耗也随之减小^[37]. 因此在前文图 5(b) 中 V_B 的介电损耗高于其他样品是由于其较强的弛豫性.

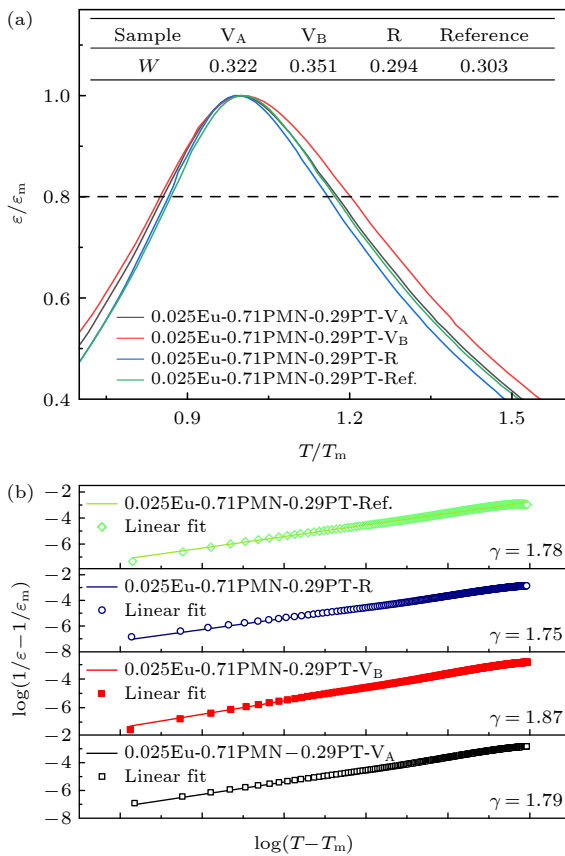


图 11 (a) 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷归一化图 $\varepsilon'/\varepsilon'_m$ 与 T/T_m 的比较; (b) 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT 陶瓷的 $\log(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ 与 $\log(T - T_m)$ 图

Fig. 11. (a) Comparison of normalized plot $\varepsilon'/\varepsilon'_m$ vs. T/T_m of 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT ceramics; (b) plot between a $\log(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ and $\log(T - T_m)$ in 0.025Eu-0.71PMN-0.29PT ceramics.

产生 B 位空位进行电荷补偿的 Eu-PMN-PT 陶瓷弛豫性最强, 可以从两个方面去理解. 一方面, PMN-PT 的弛豫性起源是 B 位离子随机分布导致的固有电荷无序性^[12], 若 B 位离子的无序度增大,

体系的弛豫性将增强. 当通过在材料中产生 B 位空位进行电荷补偿时, 由于 B 位空位的产生位置可以随机分布, 相当于 Mg^{2+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} 和 B 位空位 (V_B) 四种元素在 B 位上随机分布, 导致 B 位离子的无序度显著增大, 故 B 位空位补偿方式对弛豫性的影响最显著. 另一方面, 在 ABO_3 型钙钛矿结构中, 铁电性与 BO_6 八面体相互耦合形成的长程有序结构的电畴结构密切相关^[13], 当材料中引入缺陷时, BO_6 八面体之间的长程有序耦合会被显著削弱, 从而形成极性纳米微区, 而 B 位空位对 BO_6 八面体之间的耦合度的影响最大, A 位空位对 BO_6 的耦合也有一定影响, 因此材料中引入 A 位或 B 位空位会使体系的弛豫性增强. V_B 和 V_A 分别是 B 位空位和 A 位空位浓度最高的, 由于 B 位空位对弛豫性的影响更大, 故 V_B 中弛豫度最高, V_A 次之. 而 R 和 Reference 中 B 位空位浓度低于 V_B , 因此其弛豫度均低于 V_B .

4 结 论

本研究用固相反应法制备了 A 位空位补偿 (V_A)、B 位空位补偿 (V_B)、调整 B 位离子比例补偿 (R)、不进行特殊设计样品自发实现电荷补偿 (Reference) 四种电荷补偿类型的 2.5%Eu-0.71PMN-0.29PT 的陶瓷, 采用正电子湮没寿命谱 (PALS) 和符合多普勒展宽能谱 (CDBS) 对陶瓷中的缺陷结构进行表征, 分析了缺陷结构对陶瓷介电、铁电、压电、热释电性能以及弛豫特性的影响. XRD 结果显示, 在 V_A 和 Reference 中均出现了少量焦绿石杂相, 前者与 Pb 空位有关, 后者与富 Nb 区形成有关. PALS 和 CDBS 结果表明 V_A 中 A 位空位浓度最高, V_B , R 和 Reference 中以 B 位空位为主, 且 V_B 中 B 位空位浓度最高, 表明样品中的缺陷与设计的电荷补偿方式基本吻合. V_A 和 V_B 中局部结构异质性程度高于 R 和 Reference (介电频谱分析结果), 因而给出较高的室温介电常数, 但其压电系数却相对较小, A/B 位空位缺陷无法解释这一反常现象. 由 V_A 和 V_B 中矫顽场 E_c 较大, 推出样品中氧空位浓度较高. 压电系数的反常变化是氧空位对畴壁具有钉扎作用, 抑制压电响应的结果. 介电温谱分析结果显示, 陶瓷具有弛豫性, 居里温度 T_m 则按照 R, Reference, V_A , V_B 的顺序依次降低, 热释电性能测试结果显示 T_m 向室温

附近移动促进室温下热释电性能的提升. 弛豫度按照 R, Reference, V_A , V_B 的顺序依次增大, 这是 A 和 B 位空位削弱了 Pb^{2+} 与 BO_6 八面体相互耦合形成的长程有序结构的结果. 本研究表明在 Eu-PMN-PT 陶瓷中, 要获得良好的压电性能 (高 d_{33} 和高 T_m), 应选择调整 B 位离子比例进行电荷补偿的组分设计; 要获得良好弛豫性, 则应选择 B 位空位进行电荷补偿的组分设计. 本研究得出的结论有望推广至其他 A 位稀土离子掺杂钙钛矿压电陶瓷体系, 为性能导向的材料设计提供指导.

参考文献

- [1] Tan H X, Takenaka H, Xu C S, Duan W H, Grimberg I, Rappe A M 2018 *Phys. Rev. B* **97** 174101
- [2] Yan P K, Qin Y L, Xu Z Y, Han F X, Wang Y Q, Wen Z, Zhang Y C, Zhang S J 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 54210
- [3] Gao W, Wang Y Q, Tian X, Fu D S, Qi Y, Guo P K, Qin Y L, Liu J Y, Zhang Y C 2025 *J. Alloys Compd.* **1010** 177640
- [4] Ruan W, Li G R, Zeng J T, Kamzina L S, Zeng H R, Zhao K Y, Zheng L Y, Ding A L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 074109
- [5] Teferi M Y, Amaral V S, Lounrenco A C, Das S, Amaral J S, Karpinsky D V, Soares N, Sobolev N A, Kholkin A L, Tavares P B 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 1882
- [6] Araújo E B 2011 *Advances in Ceramics-Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment* pp43-60
- [7] Talanov M V, Shilkina L A, Reznichenko 2014 *Sens. Actuators, A* **217** 62
- [8] Li F, Lin D B, Chen Z B, Cheng Z X, Wang J L, Li C C, Xu Z, Huang Q W, Liao X Z, Chen L Q, Shrout T R, Zhang S J 2018 *Nat. Mater.* **17** 349
- [9] Guo Q H, Hou L T, Li F, Xia F Q, Wang P B, Hao H, Sun H J, Liu H X, Zhang S J 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 7428
- [10] Li C C, Xu B, Lin D B, Zhang S J, Bellaiche L, Shrout T R, Li F 2020 *Phys. Rev. B* **101** 140102
- [11] Zhuang C B, Yao M W, Yao X 2024 *Ceram. Int.* **50** 1428
- [12] Gupta S M, Viehland D 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 5875
- [13] Kim T Y, Jang H M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3824
- [14] García-Zaldívar O, Peláiz-Barranco A, Guerra J D S, Mendoza M E, Calderon-Pinar F, Hall D A 2011 *Physica B* **406** 1622
- [15] Pandey A H, Gupta S M 2020 *Mater. Sci. Eng., B* **253** 114495
- [16] Damjanovic D 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 2663
- [17] Yang J, Wang W J, Li Y, Feng S R, Zhang T, Niu X P, Li M, Han L A, Cao X Z, Yu R S, Wang B Y 2025 *Appl. Phys. A* **131** 496
- [18] Asoka-Kumar P, Alatalo M, Ghosh V J, Kruseman A C, Nielsen B, Lynn K G 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2097
- [19] Keeble D J, Singh S, Mackie R A, Morozov M, McGuire S, Damjanovic D 2007 *Phys. Rev. B* **76** 144109
- [20] Zhang Y C, Yang Z Z, Ye W N, Lu C J, Xia L H 2011 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron* **22** 309
- [21] Yang Y X, Sun E W, Xu Z M, Zheng H S, Yang B, Zhang R, Cao W W 2022 *J. Am. Ceram. Soc.* **105** 4180
- [22] Qin M J, Gao F, Cizek J, Yang S J, Fan X L, Zhao L L, Xu J, Dong G G, Reece M, Yan H X 2019 *Acta Mater.* **164** 76
- [23] Chakrabarti M, Bhowmick D, Sarkar A, Chattopadhyay S, Dechoudhury S, Sanyal D, Chakrabarti A 2005 *J. Mater. Sci.* **40** 5265
- [24] Yang Q G, Cao X Z, Wang B Y, Wang P, Olsson P 2023 *Phys. Rev. B* **108** 104113
- [25] Xie X M, Yang Q G, Tang X, Xu M C, Zhang P, Zhu T, Yang X, Cao X Z 2025 *J. Eur. Ceram. Soc.* **45** 117430
- [26] An X D, Lu E Y, Wang Q Q, Gui X Y, Yang Q G, Zhu T, Cao X Z, Zhang P, Deng H Q, Hu W Y, Yang T F 2025 *Acta Mater.* **289** 120879
- [27] Kumar N, Mishra A, De A, Shankar U, Ranjan R 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 165302
- [28] Rao B N, Datta R, Chandrashekar S S, Mishra D K, Sathe V, Senyshyn A, Ranjan R 2013 *Phys. Rev. B* **88** 224103
- [29] Mishra A, Khatua D K, De A, Ranjan R 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 214101
- [30] Tian Y, Chao X L, Wei L L, Liang P F, Yang Z P 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 184107
- [31] Wu C G, Cai G Q, Luo W B, Peng Q X, Sun X Y, Zhang W L 2013 *Sens. Actuators A: Phys.* **199** 24
- [32] Čížek J, Melikhova O, Procházka I, Kuriplach J, Kužel R, Brauer G, Anwand W, Konstantinova T E, Danilenko I A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 024116
- [33] Yang J, Feng S R, Zhang T, Niu X P, Wang R, Li M, Yu R S, Cao X Z, Wang B Y 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 077701 (in Chinese) [杨静, 冯少蓉, 张涛, 牛旭平, 王荣, 李敏, 于润升, 曹兴忠, 王宝义 2024 *物理学报* **73** 077701]
- [34] Uchino K, Nomura S 1982 *Ferroelectrics* **44** 55
- [35] Wang J J, Wang S H, Li X, Li L, Liu Z, Zhang J, Wang Y J 2023 *J. Adv. Ceram.* **12** 792
- [36] Sui H T, Sun H J, Liu X F, Zhou D G, Xu R X 2018 *J. Adv. Ceram.* **38** 5382
- [37] Lalitha K V, Koruza J, Rödel J 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 252902

Influence of charge compensation mechanism on the piezoelectric properties and relaxor behavior of europium-doped lead magnesium niobate-lead titanate ceramics*

YANG Jing^{1)†} WANG Wenjun¹⁾ LIU Yiyi¹⁾ ZHANG Tao^{2)‡}
 ZHU Huaze¹⁾ LI Min¹⁾ YU Runsheng³⁾
 CAO Xingzhong³⁾ WANG Baoyi³⁾

1) (*College of Science, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710600, China*)

2) (*College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710600, China*)

3) (*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 4 December 2025; revised manuscript received 8 January 2026)

Abstract

The charge compensation mechanism exerts a significant influence on the electrical properties of non-equivalent doped perovskite piezoelectric ceramics 2.5%Eu-doped 0.71PMN-0.29PT ceramics (The optimum $d_{33} = 1111$ pC/N for R) compensated by 1) creating A-site vacancy (V_A), 2) creating B-site vacancy (V_B), 3) changing the B-site cations ratio (R), 4) self-compensation without specific charge compensation design (Reference) are fabricated via the solid-state reaction method. Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) and coincidence Doppler broadening spectroscopy (CDBS) are employed to characterize the defect structures in the ceramics, and the effects of defects on piezoelectric properties and relaxor behavior are analyzed. PALS and CDBS results indicate that A-site vacancies dominate in the V_A sample, while B-site vacancies dominate in the other samples. Notably, V_A and V_B exhibit the highest concentrations of A-site and B-site vacancies, respectively, which confirms that the defect distribution is generally consistent with the designed charge compensation mechanisms. Compared to R and Reference, the V_A and V_B samples show higher room-temperature dielectric constants, resulting from a higher degree of local structural heterogeneity, but relatively lower piezoelectric coefficients. This abnormal phenomenon is associated with the higher concentration of oxygen vacancies that pin domain walls and inhibit piezoelectric responses in the material. The relaxor behavior of the ceramics was also affected by the charge compensation mechanism. The Curie temperature decreases, while the degree of relaxor dispersion increases in the order of R, Reference, V_A , and V_B , which is related to the interference of A/B-site vacancies on the long-range ordered structure. This study demonstrates that in Eu-doped PMN-PT ceramics, charge imbalance should be compensated by changing the B-site ions ratio for excellent piezoelectric properties, and by creating B-site vacancies to achieve superior relaxor behavior.

Keywords: $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics, positron annihilation, vacancies

DOI: [10.7498/aps.75.20251665](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251665)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251665](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251665)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12075189, 12004300, 11974275, 12474468) and the Key Scientific Research Program Fund of Shaanxi Province, China (Grant No. 24JR112).

† Corresponding author. E-mail: yangjing10@xust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: tzhang@xust.edu.cn

电荷补偿机制对铕掺杂铈镁酸铅钛酸铅陶瓷压电性能和弛豫性的影响

杨静 王文君 刘怡莹 张涛 朱华泽 李敏 于润升 曹兴忠 王宝义

Influence of charge compensation mechanism on the piezoelectric properties and relaxor behavior of europium-doped lead magnesium niobate–lead titanate ceramics

YANG Jing WANG Wenjun LIU Yiying ZHANG Tao ZHU Huaze LI Min YU Runsheng CAO Xingzhong WANG Baoyi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 080809 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251665

CSTR: 32037.14.aps.75.20251665

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251665>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

*B*位空位补偿型钐掺杂PZT(54/46)陶瓷中的缺陷分析及其对压电性能的影响

Analysis of defects in *B*-vacancy compensated Sm-doped PZT(54/46) ceramics and their influences on piezoelectric properties

物理学报. 2024, 73(7): 077701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231872>

氧掺杂3C-SiC的正电子湮没寿命及符合多普勒展宽谱计算

Positron annihilation lifetime and Doppler broadening spectral calculation of oxygen-doped 3C-SiC

物理学报. 2025, 74(18): 187801 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250719>

H⁺离子辐照Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ}超导层中的缺陷演化

Defect evolution in Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} superconducting layer irradiated by H⁺ ions

物理学报. 2022, 71(23): 237401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221612>

Sc掺杂Ti_{1-x}NiSb半哈斯勒合金的制备与热电性能

Preparation and thermoelectric properties of Sc-doped Ti_{1-x}NiSb half-Heusler alloys

物理学报. 2023, 72(8): 087201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230035>

BaTiO₃基无铅陶瓷大电致伸缩系数

Large electrostrictive coefficients of BaTiO₃-based lead-free ceramics

物理学报. 2022, 71(16): 167701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220451>

(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃掺杂对[0.93NaNbO₃-0.07Bi(Mg_{0.5}Sn_{0.5})O₃]陶瓷结构与电学性能的影响

Influence of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ doping on structure and electrical properties of [0.93NaNbO₃-0.07Bi(Mg_{0.5}Sn_{0.5})O₃] ceramics

物理学报. 2025, 74(1): 017702 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20240833>