

弛豫铁电体 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系统中 有序畴的生长模型

王 强 张 孝 文
清华大学材料科学与工程系

顾 秉 林
清华大学现代应用物理系
1989 年 2 月 17 日收到

本文基于有序-无序相变模型,从热力学上给出在 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系统中的有序态,同时得到了长程序参量与 B 位离子组份的关系曲线,并在此基础上,利用电荷平衡条件,在二维平面上和三维空间里分别提出了有序畴的生长模型. 计算结果与实验结果基本符合.

一、引 言

$\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 材料作为具有很高介电常数的弛豫铁电体受到广泛的注意^[1-3]. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 的 B 位离子 1:1 排列的有序畴已经被观察到^[4],虽然,以前人们总认为在这样的系统中不可能有 B 位的有序畴生成^[4,5],因为 B 位离子 1:1 有序排列的有序畴相对原始组份缺少高价正离子,导致电荷不平衡,使系统能量升高,从而使得形成这样的有序畴变得不可能. 然而,近期 Chen, 等人^[4],在 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系统中,观察到 B 位离子 1:1 排列的有序微畴,畴的平均尺度在 20—50 Å. 我们对在 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系统中形成 B 位离子的 1:1 排列有序畴的可能性进行了初步探讨,得到与实验一致的结果^[6]. 在 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系统研究的基础上,Chen 等人^[4]在此材料的 A 位进行施主和受主掺杂,以改变 B 位离子的原始组份研究 B 位离子原始组份比改变对有序畴形成和长大的影响. 实验发现,当 B 位两种离子的比例接近 1:1 时,即进行施主掺杂时,形成 B 位离子 1:1 有序畴容易,而且有序畴尺度随 B 位离子比例趋近 1:1 而迅速变大. 本文的目的是利用二维平面上和三维空间里的电荷平衡模型研究 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系统有序畴尺度随 B 位离子组份比的变化.

二、理 论 模 型

$\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ (PMN) 钙钛矿型铁电体的晶体结构呈简单立方型. 当 B 位离子的排列呈无序时,晶胞为晶格常数 a_0 的简单立方晶胞;呈有序时,晶胞为晶格常数 $2a_0$ 的面心立方晶胞,如图 1 所示. 虽然,在实际的 PMN 陶瓷材料中,当 B 位离子组份改变时,晶

格常数 a_0 会随之变化,但考虑到这种变化对形成 B 位有序畴的影响不大,作虚晶格近似:认为在组份变化的整个过程中,系统要么呈正规的简单立方晶胞,要么呈正规的面心立方晶胞,而不考虑晶格畸变的影响。从图 1 可知,当系统呈有序态时, B 位的两种离子沿 $\langle 111 \rangle$ 方向呈相间的层状排列,两种离子中的每一种所占据的格点都构成一面心立方格子,这样可以把原始的晶格分为两套互相套构的面心立方子晶格, α 子晶格和 β 子晶格。B 位离子 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 可同时占据这两套子晶格,并具有不同的占据几率,它们是温度和组份的函数。 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 离子在 α 子晶格和 β 子晶格上的占据情况决定了有序畴的生长,所以下面首先用有序-无序相变模型讨论占据几率。

如图 1 所示, B 位离子占据的格点组成的简单立方晶格被分成 α 和 β 两套面心立方子晶格。一般地讲, PMN 的 B 位离子 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 既可占据在 α 子晶格上,又可占据在 β 子晶格上,当 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 完全分别地占据在 α 和 β 子晶格上时,称系统中的 B 位离子呈完全的有序排列,此时序参量为 1; 当 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 离子分别等几率地占据在 α 和 β 子晶格上时,称系统中的 B 位离子呈无序排列,此时序参量为零;而处于中间的情况,就称为 B 位离子的部分有序排列,此时序参量处于 1 和 0 之间。把具有序参量大于零的畴定义为有序畴,序参量等于零的区域定义为无序区。进一步,定义 Mg^{2+} 离子占据 α 子晶格上的格点的几率为 $P_{\text{Mg}^{2+}}^{\alpha}$, 取 $P_{\text{Mg}^{2+}}^{\alpha}$ 的平均值 $\langle P_{\text{Mg}^{2+}}^{\alpha} \rangle$ 定义为 Mg^{2+} 离子占据 α 子晶格的几率;占据 β 子晶格的几率为 $\langle P_{\text{Mg}^{2+}}^{\beta} \rangle$; 同理,定义 Nb^{5+} 离子占据 α 子晶格和 β 子晶格的几率为 $\langle P_{\text{Nb}^{5+}}^{\alpha} \rangle$ 和 $\langle P_{\text{Nb}^{5+}}^{\beta} \rangle$ 。系统的序参量定义为

$$M = \frac{1}{2} [|\langle P_{\text{Mg}^{2+}}^{\alpha} \rangle - \langle P_{\text{Mg}^{2+}}^{\beta} \rangle| + |\langle P_{\text{Nb}^{5+}}^{\alpha} \rangle - \langle P_{\text{Nb}^{5+}}^{\beta} \rangle|]. \quad (1)$$

取原始 B 位离子的组份比为 $(\text{B}_1^1, \text{B}_2^1)_{(1-x)}$, 而在实际的有序畴中,由于组份涨落的存在,实际的 B 位离子组份比会偏离原始组份比,因此,实际的组份关系写为 $(\text{B}_1^1, \text{B}_2^1)_{(1-y)}$, 其中 B^1 代表 Mg^{2+} 离子, B^2 代表 Nb^{5+} 离子,则

$$2y = \langle P_{\text{Mg}^{2+}}^{\alpha} \rangle + \langle P_{\text{Mg}^{2+}}^{\beta} \rangle, \quad (2a)$$

$$2(1-y) = \langle P_{\text{Nb}^{5+}}^{\alpha} \rangle + \langle P_{\text{Nb}^{5+}}^{\beta} \rangle. \quad (2b)$$

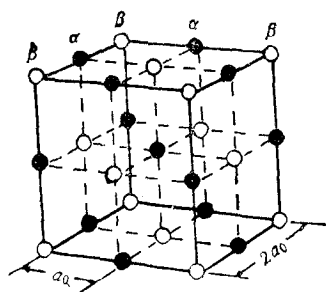


图 1 由 B 位 Mg^{2+} , Nb^{5+} 离子构成的简单立方晶格分成 α 和 β 两套互相套构的面心立方子晶格 $a_0 \approx 4.0 \text{ \AA}$

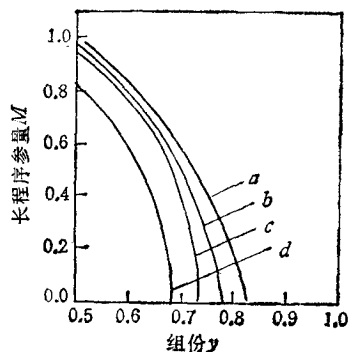


图 2 M - y 曲线 a 为 $kT/J = 1.0$; b 为 $kT/J = 2.0$; c 为 $kT/J = 3.0$; d 为 $kT/J = 4.0$

在 PMN 系统中,当 B 位离子的 1:1 排列有序畴形成时,会产生大量负电荷,为了平衡掉多余的负电荷,在 A 位掺入高价正离子. 通过热力学计算^[6],可以得到 PMN 系统在不同约化温度 kT/J 下的序参量 M -组份 y 关系曲线(见图 2). 从 M - y 曲线可知,当实际有序畴中 $Mg^{2+}:Nb^{5+}$ 的组份比偏离 1:1 时,畴的有序度小于 1,即使 B 位离子的组份比等于 1,由于热处理时的温度不同,有序度也会发生变化. 总之,在一个实际的 PMN 陶瓷样品中,不论是有序畴,还是无序区,其中都存在着一定的组份涨落,只不过在有序畴中这种涨落较小,而在无序区中稍大而已.

有了占据几率函数就可以讨论有序畴的生长. 首先讨论二维情况,如图 3,此二维平面是 $Pb(Mg,Nb)O_3$ 结构的 (001) 平面,平面正方格子分成等价的 α 和 β 两套子晶格, Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 在子晶格上占据的几率为 $\langle P_{Mg}^{\alpha 2+} \rangle$, $\langle P_{Mg}^{\beta 2+} \rangle$, $\langle P_{Nb}^{\alpha 5+} \rangle$ 和 $\langle P_{Nb}^{\beta 5+} \rangle$. 假设生长是从任意选取的中心格点开始的,此格点选在 β 子晶格上,并假设被 Mg^{2+} 离子占据. 在 Mg^{2+} 离子的周围有四个 α 子晶格的格点,它们被 Nb^{5+} 离子占据;在 Nb^{5+} 离子占据层外,是一层 β 子晶格的格点,它们被 Mg^{2+} 离子占据,再外层又是 α 子晶格的格点,被 Nb^{5+} 离子占据,如此进行下去,直到最外两层或多层被同种离子占据时,有序畴的长大就停止. 对于 $Pb(Mg,Nb)O_3$ 系统,一般来说,如果没有足够的 A 位施主掺杂, Nb^{5+} 离子含量都大于 Mg^{2+} 离子含量,而在有序畴中 $Nb^{5+}:Mg^{2+}$ 接近于 1:1,这样造成了畴内富 Mg^{2+} , 缺正电荷,畴外富 Nb^{5+} , 多正电荷,由于系统整体处于电中性,所以要求每一有序畴的畴内和畴界上的电荷要平衡. 这就是电荷平衡条件.

用 i 表示有序畴中离子的排列层数. $i=0$ 表示中心离子; $i=1$ 为第一层离子,由 β 子晶格的格点组成; $i=2$ 为第二层离子,由 α 子晶格的格点组成; $i=3$ 为第三层离子,又由 β 子晶格的格点组成; $i=4$ 又回到 α 子晶格,依次类推,假设第 i 层为 α 子晶格的格点组成,第 $i+1$ 层为有序畴边界,此层上所排离子种类与第 i 层上的相同, i 层以外排列相同离子的层数假设为 n , 见图 3.

有序畴中的总格点数为

$$N = 2i(i+1) \quad (\text{除 } i=0 \text{ 外}). \quad (3)$$

此处不考虑 $i=0$ 的格点,这不影响结果并使讨论方便.

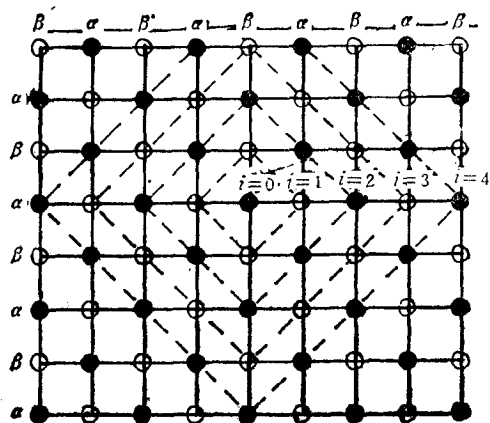


图 3 PMN 系统 B 位离子组成的二维平面格点

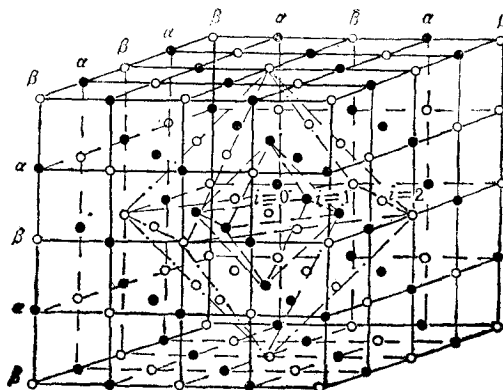


图 4 PMN 系统 B 位离子组成的三维空间格点

畴内 α 子晶格的格点数为

$$N^\alpha = (i+1)^2. \quad (4)$$

畴内 β 子晶格的格点数为

$$N^\beta = (i+1)(i-1). \quad (5)$$

n 层畴界的格点数为

$$N^n = 2n(2i+n+1). \quad (6)$$

有序畴内 B 位离子的正电荷量为

$$Q_1 = [(N^\alpha \langle P_{\text{Mg}}^{\alpha 2+} \rangle + N^\beta \langle P_{\text{Mg}}^{\beta 2+} \rangle) \cdot 2 + (N^\alpha \langle P_{\text{Nb}}^{\alpha 5+} \rangle + N^\beta \langle P_{\text{Nb}}^{\beta 5+} \rangle) \cdot 5].$$

利用 (1) 式 and 自洽条件由上式得

$$Q = (i+1)[2i(5-3y) + 3M]. \quad (7)$$

由于畴内少高价正离子, 所以畴界上格点被高价正离子占据, 这样净余的正电荷量为

$$Q_2 = 2n(2i+n+1)3x. \quad (8)$$

原始组份下 B 位离子的平均电荷量为

$$Q = 2i(i+1)(5-3x). \quad (9)$$

所以, 电荷平衡要求

$$Q - Q_1 = Q_2. \quad (10)$$

将 (7), (8) 和 (9) 式代入 (10) 式解得

$$i = \left[\left(2n \cdot 3x + 2x + \frac{3}{2}M - 3y \right) + \sqrt{\left(6nx + 2x + \frac{3}{2}M - 3y \right)^2 + 8(y-x) \left(3xn(n+1) + \frac{3}{2}M \right)} \right] / [4(y-x)] \quad (y > x). \quad (11)$$

由 (11) 式在不同的条件下解得 i , 由 i 计算有序畴的平均尺度

$$\langle l \rangle = 2ia_0. \quad (12)$$

如图 4, 在三维空间里讨论由电荷平衡条件导出的有序畴生长模型.

每一层上的格点数为

$$N(i) = 4i^2 + 2 \quad (\text{除 } i=0 \text{ 外}). \quad (13)$$

不失一般性, 取 $i = 2k$, 并假设 α 子晶格代表奇数格点, β 子晶格代表偶数格点. 这样有序畴中 α 子晶格的格点数为

$$N^\alpha = \frac{4}{3}k(2k+1)(2k-1) + 2k, \quad (14)$$

β 子晶格的格点数为

$$N^\beta = \frac{4}{3}k(2k+1)(2k+2) + 2k. \quad (15)$$

畴内总的格点数为

$$N = \frac{4}{3}k(2k+1)(4k+1) + 4k. \quad (16)$$

畴界上的格点数为

$$N^n = 16nk^2 + 8kn(n+1) + \frac{2}{3}n(n+1)(2n+1) + 2n. \quad (17)$$

电荷平衡要求

$$N(5-3x) - [(N^a \langle P_{Mg^{2+}}^a \rangle + N^b \langle P_{Mg^{2+}}^b \rangle) \cdot 2 + (N^a \langle P_{Nb^{5+}}^a \rangle + N^b \langle P_{Nb^{5+}}^b \rangle) \cdot 5] = N^a 3x. \quad (18)$$

将(2)和(14)–(17)式代入(18)式可得

$$48(y-x)k^3 + 12 \left[3(y-x) - \frac{3}{2}M - 6nx \right] k^2 + [24(y-x) - 9M - 36xn(n+1)]k - 3nx(2n^2 + 3n + 4) = 0 \quad (y > x). \quad (19)$$

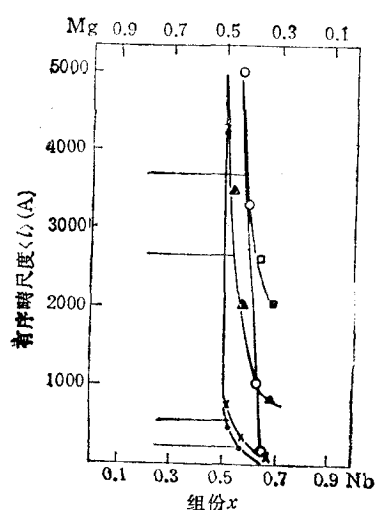
有序畴尺度

$$\langle l \rangle = 4ka_0. \quad (20)$$

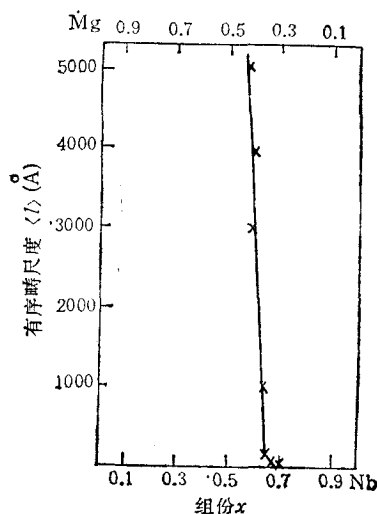
有(11)和(19)两式后,就可以模拟有序畴的生长.

三、计算结果

在 $Pb(Mg, Nb)O_3$ 中进行 La 的 A 位施主掺杂^[1]形成 $(Pb, La_{1-x})(Mg_x Nb_{1-x})O_3$, 当 La 的掺入量逐渐增大时, $Nb^{5+}:Mg^{2+}$ 比值接近于 1, 同时伴随着有序畴长大. 从(11)和(19)式可知, 有四个参量决定着 i 的大小: 原始的组份配比 x , 它在施主掺杂系统中是随着掺入的 La 量而变化的, 具体的取值由实验结果^[4]确定; 序参量 M ; 有序畴的实际组份配比 y , y 与 M 满足 M - y 相图, 在 PLMN 系统中, $M \geq 0.9$, 由 $kT/J=2.0$ 的 M - y



(a) 四种不同 n 值下的 $\langle l \rangle$ - x 曲线



(b) $\langle l \rangle$ - x 理论计算结果与实验值的比较
× 为实验值; 实线为理论值

图 5

曲线确定出 $y \approx 0.45$; 最后要确定的参量是畴界上同种离子的占据层数 n , 当 n 取某值, 使得对应参数下的有序畴尺度与实际畴的大小符合时, 就称此时在有序畴的畴界上有 n 层同种离子的占据层, 由于在二维平面上和在三维空间里, 有序畴的生长模式是相似的, 并考虑到样品是陶瓷薄片, 所以用平面模型 (11) 式进行计算。

图 5(a) 给出 n 取不同值时, $\langle l \rangle - x$ 曲线的计算结果。从图 5(a) 可知, 任何一条给定 n 值下的 $\langle l \rangle - x$ 曲线都与实验结果^[1]不符合, 这表明在有序畴的实际生长过程中, 畴界上占据同种离子的层数在变化, 即随着有序畴的不断长大, 层数也由小变大, 由单层变到多层。考虑到此点, 在不同的组份配比 x 下, 取不同的 n 值进行计算, 发现理论曲线与实验结果符合得很好, 见图 5(b)。用三维模型 (19) 式给出相似的结果。

有序畴在长大过程中进行着组份调整, 由于有序畴中的组份比与原始组份比不匹配, 所以畴内所缺的离子全部处于畴界的格点上, 并认为畴界上的所有格点占据着同样的离子, 这是一种使问题简化的近似处理。也可以认为畴界上的格点不是全被同种 B 位离子占据, 同时, 也有另一种 B 位离子, 这样 B 位离子在畴界上的占据就呈一种分布, 用分布区域中的净余电荷量去满足电荷平衡条件, 得到相似结果, 不过分布函数在不同的条件下是不一样的。

四、讨 论

从上面的计算结果可知, 随着掺入 La 量的增加, 有序畴逐渐长大。一般来说, 有序畴长大时会伴随有序度提高, 使弛豫铁电体的弛豫宽度变窄。但是, 在 PLMN 系统中, 结论却正好相反, La 掺入的量越多, $\epsilon - T$ 曲线越离散, 即 ΔT 越大。一个合理的解释是, PLMN 系统与一般的 $\text{A}(\text{B}_1^n \text{B}_2^n) \text{O}_3$ 系统不同, 后者中 A 位被单一离子占据, 只要 B 位占据越有序, 那么有序畴内组份的涨落就越小, 弛豫宽度就越窄; 而对前者, 情况就不同, 不仅 B 位的占据离子组份存在涨落, 而且 A 位离子也存在组份涨落, 在 PLMN 系统中, 掺入的 La 量越多, 造成的组份涨落就越大, 弛豫宽度就越宽。按照一般的有序-无序相变理论, 当 PLMN 形成 $(\text{Pb}_{0.5} \text{La}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5} \text{Nb}_{0.5}) \text{O}_3$ 的组份配比时, 不管是 A 位晶格系统, 还是 B 位晶格系统, 离子都排成有序的状态, 这时弛豫宽度应该是窄的, 这一推论还有待于实验的进一步证实。

Chen 等人^[1]认为, 在 PMN 系统中, 由于形成 B 位离子的 1:1 有序排列后, 产生了电荷的不平衡, 而热退火处理不能消除这种电荷不平衡, 所以热处理无助于有序畴的生长。而 Endo 等人^[7]发现, 在 $\text{Ba}(\text{Co}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系统中, 当样品进行长时间退火处理时, 会出现 B 位的有序化, 并且高温退火处理可以提高其介电常数。作者认为, 在 $\text{A}(\text{B}_1^n \text{B}_2^n) \text{O}_3$ 系统中是否能形成 $\text{B}^1 : \text{B}^2 = 1:1$ 的有序畴是一个复杂的问题, 对不同系统, 情况不一样, 有序畴的形成不仅与 B 位离子本身有关, 而且与 A 位离子和氧空位的性质有关。

[1] J. Chen, H. M. Chan and M. P. Harmer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(3) (1987), 546.

[2] H. M. Chan and M. P. Harmer, "Ceramic Microstructures '86", Edited by Pask and Evans, Plenum Publishing Corporation, (1988); E. Husson, M. Chubb and A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, **23**(1988), 357; C.

- Randall, D. Baber, R. Whatmore and P. Groves, *Ferroelectrics*, 76(1987), 277.
- [3] N. Setter and L. E. Cross, *Ferroelectrics*, 37(1981), 551.
- [4] E. J. Fresia, L. Katz and R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 81(1959), 4783.
- [5] F. S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-type Compounds*, Peragamon Press, New York, (1969).
- [6] 王强、顾秉林、朱嘉麟、张孝文, 硅酸盐学报, 待发表.
- [7] K. Endo, K. Fujimoto and K. Murakawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(9) (1987), C215.

A GROWTH MODEL OF ORDERING DOMAIN IN FERROELECTRIC RELAXOR $\text{Pb}(\text{Mg,Nb})\text{O}_3$

WANG QIANG ZHANG XIAO-WEN

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University

GU BING-LIN

Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University

(Received 11 February 1989)

ABSTRACT

In the paper, we use the theory of orderdisorder transition to calculate the curves of long-range order parameter M vs composition y of B-site ions, and introduce a condition of charge balance between the area within ordering domain and one outside the domain to discuss its growth model with change of the composition y . The theoretical results are in agreement with experiment.