

弛豫型铁电体铌镁酸铅陶瓷的 玻璃化行为研究*

程忠阳 姚 熹 张良莹

(西安交通大学电子材料与器件研究室, 西安 710049)

(1995 年 3 月 25 日收到)

钛酸铅与铌镁酸铅组成比为 1:9 的固溶体陶瓷是典型的弛豫型铁电体, 其介电行为与偶极玻璃的介电行为极为相似, 并已将玻璃学中的 Vogel-Fulcher 关系用于处理其介电常数峰值温度与频率的关系. 本文测定了其介电行为随温度的变化, 对其微观局域极化行为进行了分析, 讨论了其局域极化的产生、增大及冻结过程, 研究了弛豫型铁电体与 Debye 介质、玻璃体的关系和区别. 在此基础上, 提出了一个更合理的函数关系式, 用以表征其介电常数峰值温度与频率的关系, 并得出其介电弛豫激活能为 0.037 eV. 实际应用表明, 对于弛豫型铁电体, 该函数关系较原有 Vogel-Fulcher 关系更有效.

PACC: 6470P; 7720; 7780B

1 引 言

铌镁酸铅($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, 简称 PMN)是最典型的弛豫型铁电体(简称 RFE). 它极易与钛酸铅(PbTiO_3 , 简称 PT)形成连续固溶体. 在该固溶体的组成中, 当 PT 含量小于 35% 时, 得到的是 RFE. RFE 与典型的铁电体在微观结构和宏观特性上都有许多不同之处. RFE 在微观纳米尺度上的组成和结构是高度不均匀的, 这种不均匀性导致了其许多有别于典型铁电体的宏观特性的出现. 铁电体与 RFE 的介电行为的主要差别是^[1,2]: 绝大多数铁电体在射频中无介电弥散存在(即介电常数与频率无关), 且其介电常数和介电吸收均在相变温度处呈现最大值; RFE 在射频中存在很强的介电弥散, 其介电常数的峰值温度(T_m)和介电吸收的峰值温度(T'_m)均随频率的上升而升高, 且同一频率下的 T_m 高于 T'_m . RFE 的上述介电行为与 Debye 介质、偶极玻璃体非常相似.

Isupov^[3]曾将适用于 Debye 介质的 Debye 方程用于处理 RFE 的 T_m 与频率的关系, 结果得出其介电弛豫激活能和弛豫体本征振动频率分别为 7 eV 和 10^{40} Hz, 对于一个简单热激活的极化行为, 这两个值显然是其物理意义所不能容许的. Burns, Dacol 通过对 PLZT, PMN 等许多 RFE 的光学折射率随温度变化的研究得出: RFE 在高于其 T_m 数百度的某一温度(将其称为 T_d)处就有微观局域极化出现^[4,5], 并将这种极化特性称为 RFE 的玻璃化极化行为. Viehland 等注意到 Burns 等的研究结果和 Isupov 的困惑, 以姚熹等提

* 国家自然科学基金资助的课题.

出的宏畴-微畴转变及超顺电态理论^[2,6,7]为出发点,对钛酸铅与铌镁酸铅 1:9 固溶的陶瓷体(0.1 PT-0.9 PMN)的介电行为与玻璃体介电行为的相似性进行了分析,将玻璃学中著名的 Vogel-Fulcher 关系用于表征 RFE 的 T_m 与频率间的关系^[8],并由此取得了一系列成果^[9-12].但在进一步的深入研究发现,用 Vogel-Fulcher 关系处理 RFE 的 T_m 与频率的关系时,经常给出与物理意义不相容的结果^[13].

鉴于以上 RFE 的研究现状,本文着重研究组成为 0.1 PT-0.9 PMN 的固溶体陶瓷的介电特性,研究 RFE 与玻璃体之间的关系.测量了该材料的介电特性与温度的关系.以该材料为代表,对 RFE 与各种玻璃体的差异性进行了深入研究.分析了 RFE 与铁电体和 Debye 介质的关系,指出了将 Vogel-Fulcher 关系应用于 RFE 的缺陷.提出了一个能有效、合理地表征 RFE 的 T_m 与频率间的关系的新函数关系.

2 实验过程与结果

本研究所用样品是组成为 0.1 PT-0.9 PMN 的致密陶瓷圆片.它是采用高纯原料,应用二次合成工艺,在 1200℃ 烧结而成的,具有纯钙钛矿结构^[14].介电测量采用镀金电极.

介电特性用 HP4274A LCR 表的高分辨率功能测量,其精度优于 0.1%.为了提高测量精度,测量采样四线制.为了去除剩余电容等的影响,在测量前进行了校准.样品从 130—100℃ 间以 0.8℃/min 的速率进行冷却,在此过程中循环测量样品在 11 个频率点(0.1, 0.12, 0.2, 0.4, 1, 2, 4, 10, 20, 40, 100 kHz)的电容和介电损耗,测量中每隔 3 到 4 秒钟采样一次.因此,在每一个频率的介电行为与温度关系的测量数据中相邻两点的温度间隔约 0.5℃.温度测量的绝对误差小于 1.0℃,分辨率优于 0.005℃.整个实验系统由微型计算机控制.

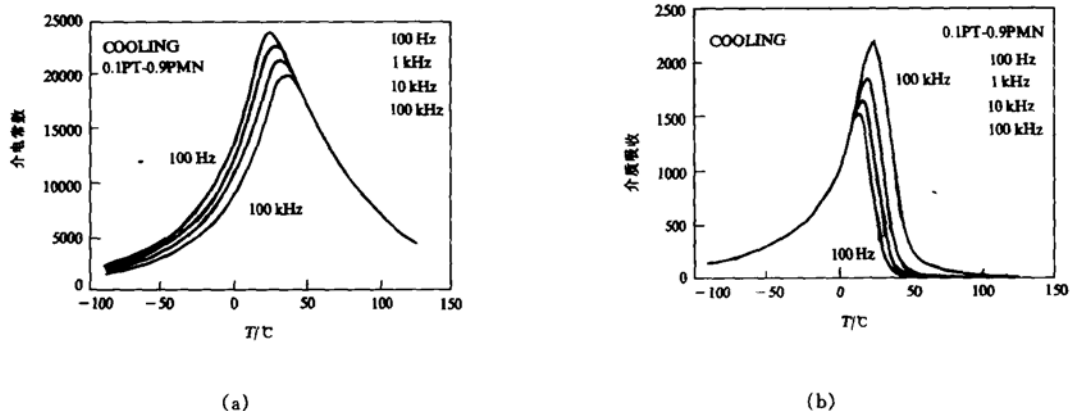


图 1 (a) ϵ' - T 测量曲线, (b) ϵ'' - T 测量曲线

图 1 为 0.1 PT-0.9 PMN 在部分频率下的介电常数(ϵ')和介电吸收(ϵ'')与温度关系的测量曲线.这些曲线显示出典型的 RFE 的介电特征,即其介电常数随频率的升高而下降;介电吸收在 T'_m 温区附近随频率的升高而增加,远离 T'_m 温区时其介电吸收与频率

表 1 0.1 PT-0.9 PMN 的 T_m 及 T'_m 与频率关系的实验数据

频率/Hz	$T_m/^\circ\text{C}$	$T'_m/^\circ\text{C}$	$T_m - T'_m$
100	24.842	14.831	10.011
120	25.092	15.075	10.017
200	25.822	15.636	10.186
400	26.802	16.329	10.473
1000	28.077	17.555	10.522
2000	29.074	18.589	10.458
4000	30.115	19.716	10.399
10000	31.725	21.288	10.437
20000	32.987	22.365	10.622
40000	33.971	23.644	10.327
100000	35.758	25.515	10.243

关系不大; T_m 和 T'_m 随频率的升高而移向高温. 表 1 给出了实验测定的 T_m 和 T'_m 与频率的对应关系, 其中 T_m 和 T'_m 值是通过实验曲线在 T_m 和 T'_m 附近小范围温区中的拟合确定的.

3 讨 论

电介质内部微观离子及基团在电场下的运动行为决定了电介质宏观介电特性随频率和温度的变化规律. 因此, 电介质介电研究的主要内容便是: 确定介质的介电行为, 并以此探求其内部微观离子及基团运动的行为信息. 在介质的介电行为中, 介电常数峰值温度及其与频率的关系是最富含介质中微观运动行为信息的, 是介质内部各种微观行为的集中表现, 是介质介电研究中最重要特征数据. 对于一般介质, 在介电弛豫机制不变的情况下, 依 Debye 方程可以得到如下关系,

$$\omega \tau(T_m) \approx 1, \quad (1)$$

其中, ω 为频率, T_m 为频率 ω 下测得的介电峰值温度, $\tau(T_m)$ 是温度 T_m 时介质的介电弛豫时间.

介质的弛豫时间(τ)与温度(T)的关系与介质有关, 对于 Debye 介质^[15]

$$\tau = \tau_0 \exp(T_0/T). \quad (2)$$

对于玻璃体, 通常服从 Vogel-Fulcher 关系^[16],

$$\tau = \tau_0 \exp[T_0/(T - T_f)], \quad (3)$$

其中, τ_0 为微观粒子本征振动频率(ω_0)的倒数, T_0 为介质介电弛豫激活能与玻尔兹曼常数之比, T_f 为玻璃体的玻璃化温度.

如上所述, 将(2)式代入(1)式并应用于 RFE 得到 $\omega_0 \sim 10^{40}$ Hz, 显然此值是其物理意义所不容许的. 这是因为 Debye 理论没有考虑微观偶极子之间的相互作用和其偶极矩随温度的变化, 将介质内部简单看作是完全自由的偶极子的聚积体, 因此只有在绝对零度时各偶极子才会丧失运动能力而表现出“冻结”特征. 但在自旋玻璃中, 存在磁矩相近的具有局域磁化的微区, 其磁化方向处于热激活状态, 且微区间有相互作用存在. 温度变化时, 这种微区的磁矩、体积等几乎不变, 仅是其自身的弛豫激活能及各微区之间的关联程度发生变化. 当温度降低到一定程度(玻璃化温度 T_f), 就会出现所谓“冻结”现象, 即所有微区都

失去热活性而保持磁化方向不变. 相类似的是在偶极玻璃中, 存在偶极矩相近的具有局域极化的微区, 微区间存在相互作用, 微区偶极矩的大小由其局域组成及其近邻组成决定的. 温度变化时, 其微区的偶极矩变化不大, 主要是微区的弛豫激活能及微区间的相互作用强度、微区极化与近邻间的相互作用强度发生变化. 当温度低到一定值(T_f), 微区极化都失去热活性, 显示出“冻结”特征. 因此, 各类玻璃体在温度 T_f 处的行为与 Debye 介质在绝对零度时的行为极为相似, 故得到经验关系(3)式.

在 RFE 中有局域极化存在, 且各局域极化之间有不可忽略的相互作用存在, 因而可能会在一定条件下发生偶极子的“冻结”, 即微区极化失去热活性. Viehland, Cross 等正是基于这些考虑, 将 RFE 与偶极玻璃体相类比, 并用(3)式替代(2)式处理 RFE 的 T_m 与频率关系的实验结果. 结果所得 ω_0 及 T_0 值都较用(2)式有极大改观. 并将(3)式中的 T_f 温度与极化的 RFE 的宏观去极化温度相对应. 并指出 T_f 是 RFE 静态介电常数的峰值温度.

但在具体应用(3)式于 RFE 时发现^[13], 其所得的 ω_0 经常大于 10^{15} Hz. 而通常离子晶体中弱束缚粒子的本征振动频率仅为 10^{12} — 10^{13} Hz. 另外, 就(3)式本身而言, 当 T_f 为零时, 它退化为(2)式; 但不论 T_f 为何值, (3)式都无法表征典型铁电体的介电特征, (即 T_m 与频率无关). 这说明(3)式过分地强调了 RFE 与 Debye 介质的相似性, 而忽略了 RFE 与典型铁电体的相似性. 事实上, 在 Debye 介质和铁电体两者之间, RFE 更靠近铁电体. 因此, 使用(3)式的结果显然是与其初衷相左的. 而且, 依据(3)式也可得出 T'_m 温度的下线与 T_m 一致, 均为 T_f . 由此可以得出: 随频率的下降, T'_m 和 T_m 的温度差将不断减小. 图 2 为 0.1 PT-0.9 PMN 的实验结果, 从中看不出这种特征出现的迹象. 此外, 依据(3)式, T_f 温度应是 RFE 的一个非常重要的特征温度, 因此其各种宏观特性必然会在此温度处出现异常, 但未经极化的 RFE 的各种宏观特性在 T_f 处并未有明显异常出现. 所以说 Viehland 等人的工作, 一方面表明了 RFE 与玻璃体有许多相似之处, 另一方面又强烈地反映出 RFE 与玻璃体之间有许多不同之处. 鉴于此, 在 RFE 的介电行为研究中, 必须修改 Vogel-Fulcher 关系.

尽管 RFE 与各玻璃体之间存在许多相似之处, 但其微观参数和温度的关系与玻璃体之间也存在着许多明显的差异. 主要表现在, 在 RFE 的温度变化时, 除其中极化微区间的相互作用强度发生变化外, 极化微区的自身特性和其周围近邻的特性也都发生变化, 导致 RFE 的宏观行为与玻璃体间存在一定差异, 使得适用于玻璃体的 Vogel-Fulcher 关系不能完全适用于 RFE. 如在 PT 与 PMN 的固溶体中, 钙钛矿结构(ABO_3)中的 B 位格点是由不

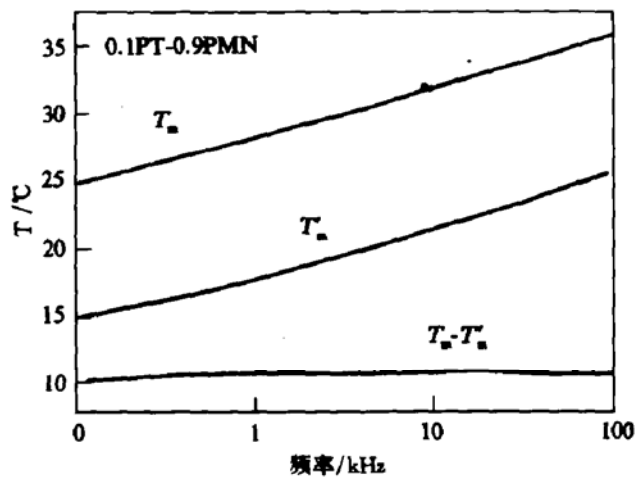


图 2 峰值温度与频率的关系

同离子(Ti^{+4} , Mg^{+2} , Nb^{+5})随机占据的,故该材料中不同区域的 B 位离子组成不同,且 B 位离子组成的变化是连续的. 固溶体中某微区是否出现极化,在什么温度出现极化,首先是决定于其中 B 位离子的组成. 因此,微观离子组成的随机性和连续性必然导致 RFE 中极性微区的体积有大有小,且随着温度发生变化. 对于铁电类材料,晶胞自发极化的强度除与组成有关外,还与温度有关. 因此, RFE 中各极性微区的极化强度是随温度发生变化的,而不是恒定值. 在固溶体中,微区中 B 位镁铌离子比偏离 1:2 时,使微区失去电价平衡,导致微区近邻有空间电荷层的存在,该空间电荷层中电荷的分布与微区中电价的失衡情况和材料温度均有关系,且该层电荷的分布影响微区极化的动态行为. 因此,处于一定环境中的极性微区,其极化行为也会受到该区域周围环境的影响. 因此, RFE 中极性微区的行为受其近邻影响,且这种影响随温度发生变化. 总之,随温度的变化, RFE 中极性微区的体积、极化强度以及其近邻的状态等都发生变化. 另外,由于微观 B 离子组成的随机性,导致在固溶体中有一类特殊微观区域的存在,在这类微观区域中是不能产生局域极化的. 因此,不论温度多低, RFE 中都会存在一些不能产生局域极化的微观区域.

依据上述对 RFE 中微观结构、状态随温度变化的讨论,可得出 RFE 中极性微区对外场的响应随温度的变化. 随温度的降低,极性微区不断产生,在高温时,由于极性微区体积小、数目少,使其相互间的作用很弱,导致其对外场的响应快且随温度下降而缓慢变慢;低于一定温度后,极性微区的体积增大、数目增多已达到一定可观程度,使其相互作用具有一定强度,导致其对外场的响应迅速变慢;在低温时,极性微区间的相互作用较强,导致其响应非常缓慢,使大小不同的极性微区先后发生“冻结”,即 RFE 中极性微区的“冻结”是在一定温度范围中进行的. 导致 RFE 没有确定的宏观“冻结”温度,因此 Vogel-Fulcher 关系不能在 RFE 中使用.

经广泛的探索研究后,我们发现,在有的玻璃中粘度(η)与温度(T)之间所表现出的关系可以较为有效地表征 RFE 中极化微区的冻结过程. 该关系为^[17]

$$\eta \propto \exp\{(T_0/T)^p\}. \quad (4)$$

其合理的推断认为,在 RFE 中,弛豫时间与温度的关系服从

$$\tau = \tau_0 \exp\{(T_0/T)^p\}, \quad (5)$$

其中, p 为常数, T_0 与 τ_0 的物理意义同前.

就(5)式本身而言,它既包含了典型的偶极介质($p=1$ 时, (5)式退化为(2)式);又包含了典型的顺电-铁电相变介质($p=\infty$, T_0 为铁电-顺电相变温度时, T_m 与频率无关). 另外,考虑到典型铁电体无介电弛豫,典型 Debye 介质的介电弛豫行为最强,可得出如下推断:一般 RFE 的 p 值应为大于 1 的数; RFE 的介电弛豫行为愈强,其 p 值愈小. 因此, (5)式也将 Debye 介质、RFE、铁电体等介质有机地联系在一起.

表 2 是分别将(2), (3), (5)式代入(1)式后,采用最小二乘法拟合处理上述实验结果(表 1)所得有关量的值. 应用新关系得出 0.1 PT—0.9 PMN 的弛豫激活能为 0.037 eV ($T_0=430$ K). 由表 2 可以看出,就拟合误差而言, (2)式明显大于(3), (5)式;且(5)式较(3)式更小. 就 ω_0 值而言, (2)式的结果与其物理意义显著不符,而(3)式的结果也明显偏离其合理值,只有(5)式的结果在合理的范畴内. 所有这些都表明,本文新引入的关系式更为合理、有效.

表2 使用不同关系和(1)式所得 ω_0 及 T_0 等量

参数	ω_0/Hz	T_0/K	T_f/K	p	S.D of T_m/K
(2)	5.62×10^{27}	58808.03			0.117
(3)	3.80×10^{20}	2419.81	241.45		0.0749
(5)	1.16×10^{13}	430.44		8.806	0.0619

4 结 论

探讨了 RFE 与自旋玻璃、偶极玻璃的差异性,指明了其差异是由 RFE 中极性微区的体积、极化强度及其近邻状态随温度变化引起的.据此对 RFE 中极性微区对外场的响应进行了分析,提出了一个比 Vogel-Fulcher 关系能更合理、有效地表征 RFE 介电峰值温度与频率的新关系,并得出 0.1 PT—0.9 PMN 的弛豫激活能为 0.037 eV.

感谢清华大学材料系王雨同学、李龙土和张孝文教授为本研究提供了 0.1 PT—0.9 PMN 陶瓷试样.

- [1] G. A. Smolensky, *J. Phys. Soc. Japn. Suppl.*, **28**(1970), 26.
- [2] L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **76**(1987), 241.
- [3] V. Kirillov, V. Isupov, *Ferroelectrics*, **5**(1973), 3.
- [4] G. Burns, F. H. Dacol, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 2527.
- [5] G. Burns, F. H. Dacol, *Ferroelectrics*, **104**(1990), 25.
- [6] X. Yao, Z. Chen, L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **54**(1983), 3399.
- [7] Yao Xi, L. E. Cross, 中法双边材料研讨会(1986).
- [8] D. Vihland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 2916.
- [9] D. Vihland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 8316.
- [10] D. Vihland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, *Ferroelectrics*, **120**(1991), 71.
- [11] D. Vihland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 6595.
- [12] D. Vihland, S. J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, *Phil. Mag.*, **B64**(1991), 335.
- [13] 程忠阳, 西安交通大学博士论文, 1995.
- [14] 王 雨, 清华大学硕士学位论文, 1994.
- [15] 张良莹, 姚 熹编著, 电介质物理, (西安交通大学出版社, 1991).
- [16] U. T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl, *Adv. Phys.*, **39**(1990), 405.
- [17] A. Hunt, *J. Non-Cryst. Solids*, **144**(1992), 21.

GLASSY BEHAVIOR IN LEAD MAGNESIUM NIOBATE RELAXORS

CHENG ZHONG-YANG YAO XI ZHANG LIANG-YING

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

(Received 25 March 1995)

ABSTRACT

Evidence has been found that solid solution of 10 mol% lead titanate in lead magnesium niobate bears strong resemblance to spin and dipolar glasses. The frequency dispersion of the temperature of the permittivity maximum, T_m , has been analyzed using the Vogel-Fulcher relationship. The difference between the solid solution and glass was discussed. Based on this analysis, a new relationship:

$$\omega = \omega_0 \exp \{ - (T_0/T_m)^p \},$$

was introduced which is more suitable and effective for relaxor ferroelectrics to analyze the frequency dispersion of the temperature of the permittivity maximum than Vogel-Fulcher relationship. The dielectric relation of the solid solution was measured. The results were analyzed using the new relationship, and activation energy of 0.037 eV was obtained.

PACC: 6470P; 7720; 7780B