

铁电磁体 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 相变特征*

高兴森[†] 陈晓原 殷 江 刘俊明 刘治国

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1998 年 7 月 20 日收到; 1998 年 10 月 19 日收到修改稿)

借助与示差扫描量热法、磁化率测量、电子自旋共振、铁电与介电性质测量及电子衍射系统地研究了 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) 的电、磁性质和相变特征. 结果表明发生在 380 K 附近的顺电-铁电转变和发生在 145 K 附近的顺磁-反铁磁转变分别为一级相变和二级相变或弱一级相变. 在室温下, PFN 的剩余极化与矫顽场分别为 $11.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $3.04 \text{ kV}/\text{cm}$. 介电测量表明 PFN 的顺电-铁电相变为弥散型相变. 其弥散指数为 1.62. 电子衍射表明 Fe^{3+} 与 Nb^{5+} 离子在 B 位置上是无序分布的, 正是这种与无序分布相关联的成分涨落导致铁电相变的弥散性.

PACC: 7780B; 7780; 7650

1 引 言

铁电磁体是指在一定温度范围内同时具有铁电性(或反铁电性)与铁磁性(或反铁磁性)的物质, 由于同时存在铁电序与铁磁序, 它们的性质可以提供电、声子相互作用的信息; 由于它们同时具有铁电和铁磁性, 可以用外加电场或磁场影响其性质. 因此对铁电磁体的研究在凝聚态物理学和实际应用方面均有重要的意义. 在此背景下, 朱经武等人最近重新研究了具六方结构的 YMnO_3 铁电磁体的相变特征及电、声子耦合^[1]. $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) 是一种具复杂钙钛矿结构的铁电磁体, 它在 380 K 附近发生位移型顺电-铁电转变, 在 145 K 附近发生顺磁-反铁磁转变, 在 145 K 以下同时存在铁电性与反铁磁性^[2,3]. 同时 PFN 还是一种弛豫型铁电体, 具有高介电系数, 可用于制备多层陶瓷电容器^[4,5]. 但至今人们对其相变特征还缺乏全面的了解. 本工作拟较系统地研究 PFN 的电、磁学性质及相变特征.

2 实验方法

陶瓷样品采用传统的固相反应法制备, 将 PbO (分析纯, 过量 1.5%), Nb_2O_5 (光谱纯), Fe_2O_3 (分析纯) 粉末按化学计量配比好, 球磨 12 h, 压片, 预烧 (850 °C 2 h), 再球磨 10 h, 压片, 然后在 1050 °C 下保温 1 h, 得到致密的 PFN 陶瓷. 转靶 X 射线衍射谱表明, 所制

* 国家攀登计划和国家 863 计划(批准号: 715-014-0020)资助的课题.

[†]E-mail: liujm@netra.nju.edu.cn; zglin@nju.edu.cn

备的陶瓷为纯钙钛矿结构的 PFN. 介电性质测量样品采用 PFN 陶瓷磨成厚度为 0.5 mm, 面积 0.50 cm² 的小薄片, 上下电极采用银导电胶, 在 300 °C 下加热 5 min, 使导电胶与陶瓷接触良好. 磁化率测量采用 C200 磁天平, 磁场 7×10^{-1} T, 温度变化范围从 77 K—273 K. EPR 由 ER200D-SRC 顺磁共振仪测量, 共振频率为 9.4875 GHz, 扫场范围从 0— 6.6×10^{-1} T, 温度变化范围从 110 K—290 K. DSC 由 Perkin 公司的 ELMER DSC-2C 示差扫描量热计测量, 样品重量为 96.4 mg, 温度扫描范围从 130—450 K, 扫描速度 20 °C/s. 电滞回线由 RT6000 HVS 系统测量, 电压为 500 V. 介电测量常数采用 HP4192A 低频阻抗分析仪, 测试温度范围为 130—420 K, 测试频率为 0.1 kHz—100 kHz.

3 结果与讨论

3.1 DSC 曲线

图 1 是 PFN 的 DSC 吸热随温度变化曲线, 在 380 K 附近有一宽的吸热峰, 对应于顺电-铁电转变, 峰宽约为 100 K, 相变潜热为 502 J/mol, 熵变为 1.36 J/mol·K 表明铁电相变是一级相变. 其中 380 K 附近约 100 K 吸热宽峰是由于铁电-顺电转变的弥散性导致的, 表明相变发生在一个弥散的相变温度区域, 而不是某一特定温度. 在 145 K 附近有一小的吸热异常, 对应于顺磁-反铁磁转变^[3], 表明这一转变是二级相变或弱一级相变.

3.2 磁学性质与反铁磁相变特征

图 2 是 PFN 的磁化率及其倒数随温度变化曲线, 在 145 K 附近有一异常, 对应于顺磁-反铁磁相变^[3], 相变奈尔点为 145 K, 室温下磁化率为 15.1×10^{-4} , 在奈尔点以上, 磁化率曲线满足居里-外斯定律方程 $\chi = c/(T + T_p)$, 其中 $c = 0.058$ K, $T_p = 5.5$ K.

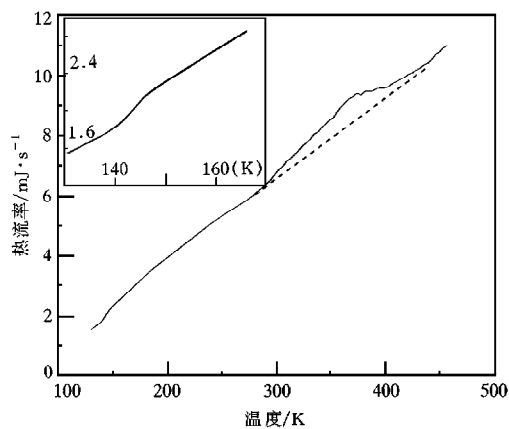


图 1 PFN 的示热扫描量热的升温曲线

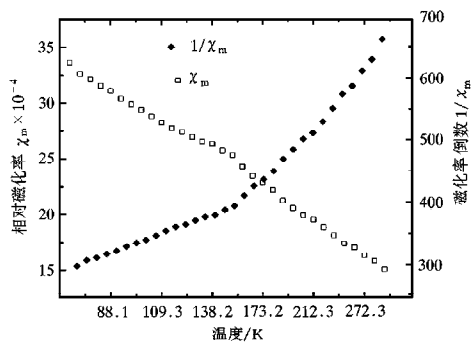


图 2 磁化率及其倒数随温度变化曲线

图 3(a) 是 PFN 不同温度下的自旋共振一阶微分谱(EPR), 谱线特征大约在 147 K 上有明显的不同, 也表明在 147 K 附近有一转变, 与反铁磁相变相对应, 在 147 K 以上, 有

一很强的共振峰,峰的位置不随温度变化而变化, g 因子为 **1.99**, 显示出顺磁共振的特征,顺磁磁矩来自 Fe^{3+} 磁矩的贡献. **147 K** 以下,共振强度很弱 g 因子约为 **2.13**, g 因子随温度降低而增大,表现出反铁磁共振的特征.图 3(b)是共振半峰宽随温度变化曲线,在反铁磁相变点以上,半峰宽随温度减少而增加.在反铁磁相变点以下,半峰宽随温度减少而减少.根据自旋共振理论,半峰宽约与自旋弛豫时间成反比,弛豫时间与自旋-晶格弛豫作用以及自旋-自旋弛豫作用有关,在奈尔点以上,自旋-自旋弛豫作用占主导,随温度下降,自旋-自旋弛豫作用加强,导致弛豫时间减少,所以半峰宽也随着温度下降而增加.在奈尔点以下,由于形成了磁有序相,对弛豫时间影响的是自旋-晶格弛豫作用,温度越低,弛豫时间越大,所以半峰宽也随温度下降而减少.

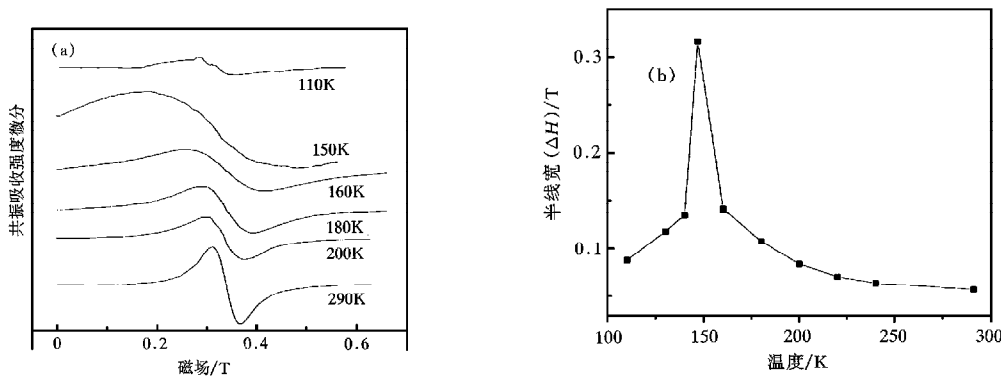


图 3 (a)PFN 在不同温度下自旋共振的一阶微分谱;(b)自旋共振的半峰宽随温度变化曲线

3.3 铁电、介电性质、铁电相变特征及电子衍射特征

图 4 是室温下 PFN 的电滞回线,剩余极化 $P_r = 11.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 $E_c = 3.04 \text{ kV}/\text{cm}$, 显示出很好的饱和特性.其中电滞回线存有一定的不对称性,可能是由于杂质缺陷使样品中产生内偏电场所致.杂质可能由制备过程中药品不纯产生的,缺陷可能由制备过程中引入氧空位、位错以及磨片、抛光过程中引入的机械损伤.同时,电极的质量与漏电导也影响了回线的形状.图 5(a) 是不同频率下 PFN 介电常数随温度变化关系曲线,在 **382 K** 附近有一很宽的峰,与顺电-铁电转变相对应^[3],介电常数随频率增加而降低,这是由于介电弛豫作用的缘故.图 5(b)是 PFN 介电损耗随温度变化的关系,在 **379 K** 附近有一损耗峰,在低温下介电损耗随频率增加而增加,主要是由于介电弛豫作用的缘故,在高温下,介电损耗随频率增加而降低,主要是由于漏电导作用的缘故.表 1 是不同频率下的 PFN 介电常数峰

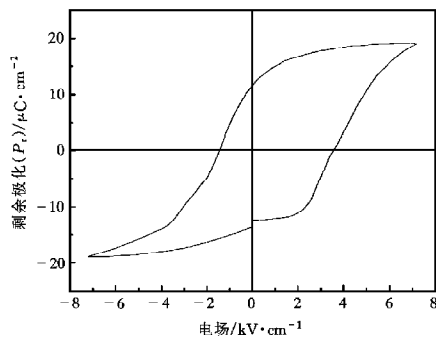


图 4 PFN 在最大电压为 **500 V** 下的电滞回线
 $P_r = 11.43$, $E_c = 2.36$

下介电损耗随频率增加而增加,主要是由于介电弛豫作用的缘故,在高温下,介电损耗随频率增加而降低,主要是由于漏电导作用的缘故.表 1 是不同频率下的 PFN 介电常数峰

值 T_m 及损耗峰值温度的参数,随着频率的增加,介电常数峰值的温度升高,损耗峰值温度减少,两种峰值温度之差也随频率增加而增加,以上特征表明这一转变是弥散型相变^[5].根据 Smolenskii^[6]成分起伏理论,弥散型铁电相变在温度大于 T_m 时,满足方程.

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = B(T - T_a)^\alpha,$$

T_m , ϵ_r , ϵ_m , α , 分别指介电常数峰值温度,这一温度介电常数,介电常数峰值,弥散指数.其中, α 范围从 1 到 2, 弥散性随 α 增加而增加, 1 表示不弥散, 2 表示完全弥散.图 5(c) 是 $\ln(1/\epsilon_r - 1/\epsilon_m) - \ln(T - T_m)$ 关系图, 与弥散性方程符合得很好, 其中 $\ln B = -15.9$, $\alpha = 1.62$.

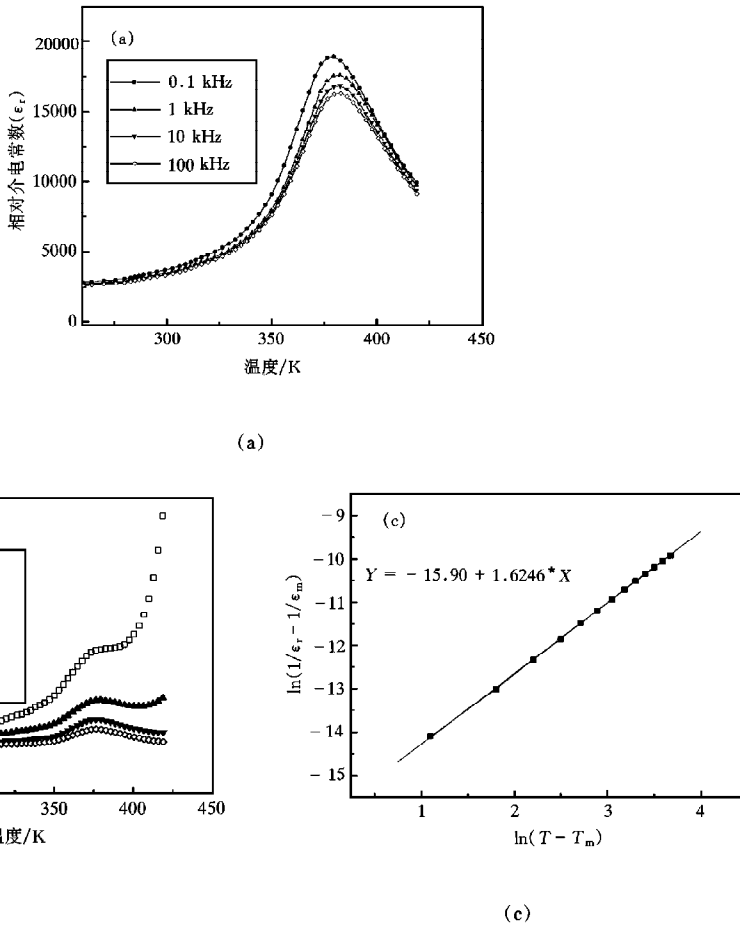


图 5 (a)不同频率介电常数随温度变化关系曲线;(b)不同频率的介电损耗随温度变化曲线;(c)温度高于 T_m 时

$\ln\left(\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m}\right)$ 与 $\ln(T - T_m)$ 的关系, T_m 为介电常数峰值温度

图 6 是透射电子显微镜(TEM)的选区电子衍射图, 电子衍射的结果中只有钙钛矿结构的基本衍射斑, 不出现由于 Fe^{3+} 与 Nb^{5+} 有序分布造成的超晶格衍射斑点, 表明 Fe^{3+} 与 Nb^{5+} 在 ABO_3 中 B 位置分布是无序的.

表 1 不同频率下的 PFN 介电常数峰温度及损耗峰温度的参数

频率/kHz	0.10	1.00	10.0	100
介电峰温度(T_m)/K	282.3	282.4	282.6	282.7
损耗峰温度(T_d)/K	379.2	378.4	376.8	376.6
$T_m - T_d$ /K	3.1	4.0	5.8	6.2

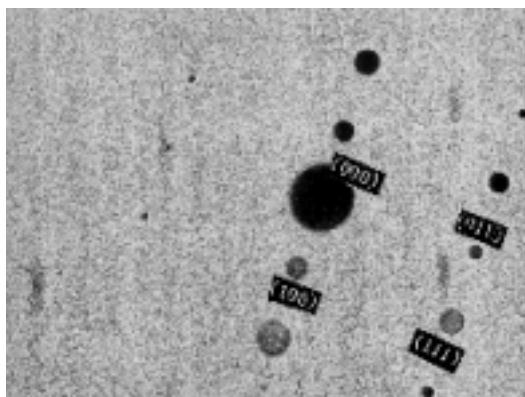


图 6 选区透射电子显微镜的电子衍射图

PFN 在 380 K 附近铁电相变的弥散性,可解释为:在 PFN 中存在许多微区,不同的微区由于成分的不同,有着不同的相变温度,从而导致整个相变有个弥散的温度区域^[6].这种弥散性与 PFN 中 Nb^{5+} 与 Fe^{3+} 无序分布有关,由于涨落,每个微区的 $Nb^{5+}:Fe^{3+}$ 并不都是 1:1 的,这种成分不均匀造成不同微区的相变温度的不同,所以 PFN 的相变温度有一弥散区域,并且弥散性随着无序度的增加而增大,在 PFN 中 $\alpha = 1.62$,说明弥散性并不完全.各个微区的温度涨落

并不满足弥散性方程所要求的高斯分布,可能是 Fe^{3+} 与 Nb^{5+} 分布存在一定的短程有序.在 PFN 畴界生长过程中,随着温度的降低,先是出现许多极性微区,然后极性微区成长为微畴,最后,微畴融合成有体积较大的宏畴,形成了稳定的铁电相^[7],由于从极性微区到宏畴的过程有很宽的温度范围,并且有较大的介电常数,所以出现很宽的介电峰.

4 结 论

1. DSC 结果表明,在 380 K 附近与 145 K 附近分别有吸热的异常变化,分别对应于铁电相变与反铁磁相变.

2. 磁化率随温度变化曲线在 145 K 存在异常变化,自旋共振特征在奈尔点上下分别表现出顺磁共振与反铁磁共振的特征.

3. 在室温下 PFN 表现为铁电性,剩余极化 $P_r = 11.5 \mu C/cm^2$,矫顽场 $E_c = 3.04 kV/cm$.介电性质测量结果表明铁电相变是弥散型相变,介电常数-随温度变化关系满足弥散性方程,弥散指数为 1.62.电子衍射结果表明 Fe^{3+} , Nb^{5+} 在 B 位置的分布是无序的.

4. PFN 铁电相变弥散性是由于 Fe^{3+} , Nb^{5+} 在 B 位置的无序分布造成成分涨落从而导致许多相变温度不同的微区所致.

本研究得到张云翔博士,李启昌同学,吴状春硕士,李启亮硕士有益的讨论帮助,吴坚硕士,谷坤明硕士,朱信华老师在实验上的帮助,在此一并致谢.

[1] Z. J. Hung, Y. Cao, Y. Y. Sun, C. W. Chu, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 2623.

[2] G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya, S. N. Popov, V. A. Isupov, *Sov. Phys. Tech-Phys.*, **3**(1958), 1981.

- [3] G. A. Smolenskii, I. E. Chupis. , *Sov. Phys. Usp.* , **25**(1981), 475.
- [4] M. Yokosuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* , **32**(1993), 1142.
- [5] O. S. Didkoskaya, I. P. Kovalevskaya, *Sov. Phys-Crystallogr.* , **18**(1973), 84.
- [6] G. A. Smolenskii, *J. Phys. Soc. Jpn.* , **28**(1970), 26.
- [7] N. Setter , L. E. Cross, A. J. Burggraff, *J. Appl. Phys.* , **51**(1980), 4356.

PHASE TRANSITION CHARACTERS OF FERROELETROMAGNET $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ *

GAO XING-SEN CHEN XIAO-YUAN YING JIANG LIU JUN-MING LIU ZHI-GUO

(National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing, 210093)

(Received 20 July 1998; revised manuscript received 19 October 1998)

ABSTRACT

Ferroelectromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) ceramics has been investigated systematically. Differential Scanning Calorimetric (DSC) analysis revealed that para-ferroelectric transition at about 380K and para-antiferromagnetic transition at about 145K were first order and weak first order or second order transition, respectively. Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) indicated that above Néel temperature the resonance shows paramagnetic characters and under Néel temperature it shows antimagnetic characters. The spontaneous polarization and coercive field of PFN at room temperature are $11.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $3.04 \text{ kV}/\text{cm}$, respectively. Dielectric measurement showed that the para-ferroelectric transition is diffusive character and the diffuse exponent is 1.62. Selected area electron diffraction pattern of PFN showed that the occupations of Fe^{3+} and Nb^{5+} ions in B site are disordered, leading to the diffuse characters of the para-ferroelectric transition.

PACC: 7780B; 7780; 7650

* Project supported by the National Climbing Project and the High Technical Advanced Materials Committee.