

等静压下 $0.75\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.25PbTiO_3 陶瓷 的介电性能研究^{*}

张崇辉^{1)†} 徐 卓¹⁾ 高俊杰¹⁾ 王斌科¹⁾

1) 西安交通大学电子材料与器件研究所, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

2) 西安工程大学理学院, 西安 710048)

(2009 年 2 月 24 日收到, 2009 年 4 月 9 日收到修改稿)

研究了等静压对 $0.75\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.25PbTiO_3 (PMN-25PT) 陶瓷介电温谱的影响, PMN-25PT 剩余极化随等静压变化和等静压压致相变. 结果表明, 随着压力增加, PMN-25PT 的介电峰值温度 T_m 降低, $\frac{dT_m}{dP} \approx -4^\circ\text{C}/\text{kbar}$, 极化弛豫增强, 剩余极化随压力增加连续减小, 介电常数对压力的依赖关系与对温度场的依赖相似, 压力诱导 PMN-25PT 发生弛豫铁电—顺电相变, 相变为宽化的渐变过程, 频率色散和极化弛豫更加强烈和普遍.

关键词: 铌镁酸铅-钛酸铅, 等静压, 介电弛豫, 压致相变

PACC: 7740, 6470

1. 引 言

以 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 为代表的弛豫铁电体在压电和介电性能方面有着其他铁电体不可比拟的优异性而备受关注, PMN 的介电温谱表现出强烈的频率依赖和宽化相变, 介电常数实部峰值温度 ($\sim 270\text{ K}$) 定为其冻结或玻璃化温度, 其弛豫特性主要因 B 位两种不同阳离子 Nb^{5+} 和 Mg^{2+} 的电价不同 ($5+$ 与 $2+$) 半径不同 ($0.64\text{ \AA}$ 与 $0.72\text{ \AA}$) 和不同的电负性 (1.6 与 1.2), 它们的无序分布打破了长程有序形成极性纳米微区, 即是在温度高于 T_m 也还存在, 随温度降低极性微区线度逐渐增大, 达到长程有序三方铁电态 (FE). 而 PbTiO_3 (PT) 则是典型的软模铁电体, 随温度降低在 $\sim 760\text{ K}$ 从立方顺电相 (PE) 转变为四方 ($P4mm$) 铁电相 (FE). PMN 可以和 PT 以任意比例形成固溶体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) 陶瓷或单晶, 随着 PT 含量的增加从典型的三方弛豫铁电向四方铁电体过渡, PT 含量增加形成的无规则纳米畴密度增加, 微畴逐渐合并成

铁电宏畴, 当 PT 含量较高时 ($> 30\%$), 铁电畴尺寸增大, 形成长程有序铁电软模. 准同型相界在 $x = 0.33$ 附近, 准同型相界处的 PMN-PT 具有极高的压电系数和电致伸缩系数. 关于弛豫铁电体研究的报道基本上都集中于温度诱导的介电弛豫特性^[1,2], 通过掺杂化学取代方法形成复合无序钙钛矿结构, 其中对介电弛豫特性有影响的因素包括组分起伏、晶格缺陷、晶格应力和应变的变化等等. 这就使得对实验结果和现象的解释变得非常困难和复杂, 到目前为止, 关于介电弛豫特性的机理解释有许多理论模型, 但至今还不能够清楚和完善解释, 仍存在争议. Samara 组研究了压力下的 PMN, PZN-PT, TSO 和 PLZT 介电性能和弛豫特性^[3-7], 徐卓等研究了等静压下的 PZT-2Nd 和掺 La, Nb 的 PZST 系列陶瓷的介电特性^[8,9], 表明压力也是诱导介电弛豫的重要手段, 并且有着直观的物理机理. 本文制备了配比为 $0.75\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.25PbTiO_3 的陶瓷, 记为 PMN-25PT, 研究了在等静压下的介电性能和相变, 等静压力使得 PMN-25PT 介电弛豫增强, 为弛豫特性的解释提供更加直观的实验支持, 这方面还未见报道.

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2009CB623306), 国家自然科学基金 (批准号: 60528008) 和教育部重点实验室项目 (批准号: 108180) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: zhchh226gch@126.com

2. 实 验

采用氧化物固相烧结方法,两步法合成 $0.75\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.25PbTiO_3 陶瓷样品,记为 PMN-25PT.原料为分析纯 PbO 、 $4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 Nb_2O_5 和 TiO_2 ,第一步 1100°C 保温 6 h 合成纯铌铁矿相的 MgNb_2O_6 ,第二步 $\text{MgNb}_2\text{O}_6 + \text{PbO} + \text{TiO}_2$ 850°C 预烧 2.5 h, 1240°C 烧结成直径为 10 mm 的 PMN-25PT 陶瓷柱子,切割成厚度为 0.7 mm 圆片,镀银电极.

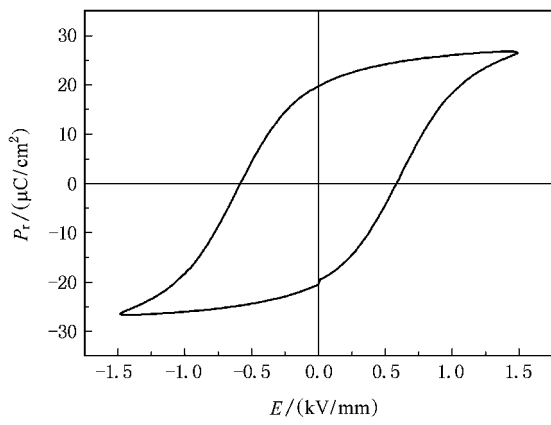


图1 PMN-25PT 室温电滞回线

电滞回线的测定采用 aixACT 公司生产的 TF ANALYZER 2000 型电滞回线测量仪;陶瓷样品的压电常数 d_{33} 采用中国科学院声学研究所生产的 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪进行测量,测量频率为 110 Hz.等静压力和介电测量采用 300 t 四柱双缸液压机双向加压,由同步自箍紧式活塞圆筒型高压装置可产生 5 GPa 流体静水压,传压介质选用石油醚和航空煤油混合液(压力小于 3 GPa),压力由标定过的锰铜丝和 Keithley 数字万用表测量,相对误差

小于 0.2%,介电测量采用计算机控制的 HP4274A LCR 测试系统,频率范围在 0.1—100 kHz,内置电热丝、热电偶和温控仪控制温度(室温— 200°C).

3. 结果与讨论

3.1. 基本介电特性

首先测试了 PMN-25PT 的基本介电性能,从 XRD 分析 PMN-25PT 为纯钙钛矿结构,室温下为三方铁电相,图 1 为室温下的电滞回线,剩余极化 P_r 和矫顽场 E_c 分别是 $20.4\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $0.52\text{ kV}/\text{mm}$.图 2 是常压下样品极化前后的介电常数和损耗对温度的依赖关系曲线,频率分别为 1.0 kHz,10 kHz 和 100 kHz.如图 2(a)所示,介电常数在 98°C 附近出现峰值,这一特征温度记为 T_m ,对频率有较强的依赖,随频率增加峰值温度 T_m 向高温移动,介电峰值 ϵ_m 减小.而损耗曲线并不像一般铁电体在介电峰值处出现峰,只表现为明显的下降,而在 70°C 处出现较弱的损耗峰,是弛豫铁电到正常铁电的相变,记为 T_f ,也称为冻结温度^[3].在 $T_f < T < T_m$,介电常数出现频率色散和较弱的相变弥散.极化后的介电温谱与极化前相似,只是 T_f 从 70°C 增加到 78°C ,也没有次峰出现,而相界附近的 PMN-32PT 单晶极化后的介电温谱在低于 T_m 的 T_f 处出现明显的介电次峰^[10],那是由于有明显的结构相变.PMN-25PT 陶瓷属多晶且距离三方与四方的相界较远,在低于 T_m 下自发发生顺电—铁电相变,宏观已属于铁电相,只是形成的铁电畴无规则随机取向.在电场作用下只是从无序铁电畴到有序铁电畴,并以亚稳态存在,因而只使冻结温度 T_f 升高.与该样品成分接近的 PMN-24PT 单晶极化后在 T_f 处也出现明显的次峰,而陶

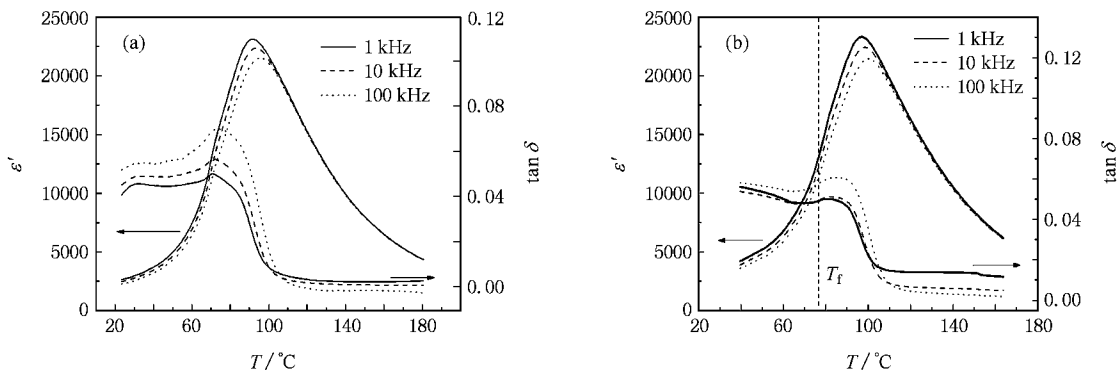


图2 PMN-25PT 介电常数随温度变化关系 (a)极化前 (b)极化后

瓷缺乏单晶所具有的场致相变所对应的温度即介电常数随温度下降而开始急剧下降的特征温度^[11]. 与 PMN 相比, PMN-25PT 陶瓷常压下弛豫行为已经较弱, 频率色散不强烈, 范围小, 电滞回线已经从典型弛豫铁电体的“细”回线过渡到了接近典型铁电体的“方”回线.

3.2. 等静压对介电响应的影响

经过 2 h 550℃退火热处理的新鲜样品未极化, 首先施加一定的等静压力, 等待压力稳定并保持恒定, 以 3℃/min 的速度升温, 测量其介电常数实部(电容 C)和虚部(介电损耗正切 $\tan\delta$), 测量频率分别为 0.4 kHz, 1.0 kHz, 10 kHz, 40 kHz 和 100 kHz. 与常压下的介电温谱比较, 随着等静压力的增加, 相对

介电常数峰值 ϵ_m 下降, 从 1 bar(1 bar = 10^5 Pa)时的 26000 下降到 10 kbar 时的 17500. 相对介电常数峰值温度 T_m 向低温移动, T_m (1 kHz)从 1 bar 时的 98℃下降到 10 kbar 时的 58℃, $\frac{dT_m}{dP} \approx -4^\circ\text{C}/\text{kbar}$, 相变进一步宽化, 频率色散更加增强, 如图 3(a)所示. 冻结温度 T_f 在 1 bar 时为 70℃, 10 kbar 时已经几乎低于室温, 损耗峰已很弱, 如图 3(b)所示. 选择频率为 1 kHz 对应的介电常数 ϵ 用公式 $\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\epsilon_m \delta^2}$ 拟合, 得到 1 bar 时 $\gamma = 1.63$, 等静压力为 10 kbar 时 $\gamma = 1.786$, 如图 4 所示; ΔT_m (频率为 100 kHz 与 0.4 kHz 对应的介电常数峰值温度 T_m 之差 $\Delta T_m = T_{m100\text{ kHz}} - T_{m0.4\text{ kHz}}$)从 4.5℃增大到 7℃, ΔT (介电常

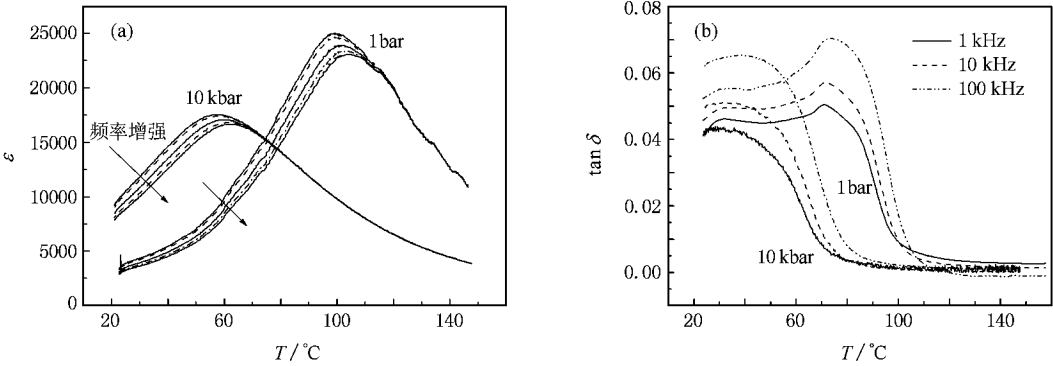


图 3 等静压对 PMN-25PT 介电响应的影响

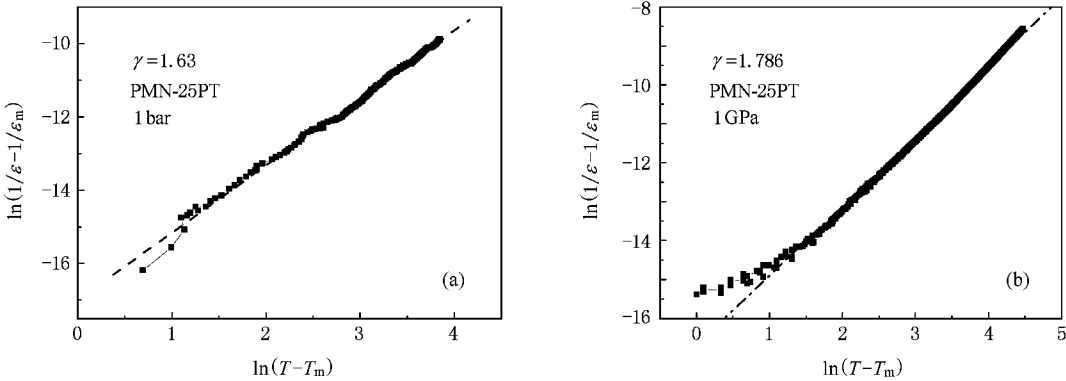


图 4 弛豫拟合曲线 (■为实验值, - - - 和 - · - 为线性拟合)

数半高宽)从 41.3℃增大到 85℃.

3.3. 剩余极化随等静压变化

将样品置于 100℃的变压器油中, 沿圆片陶瓷样品厚度方向施加 1.5 kV/mm 的直流电场极化

15 min, 然后降至室温, 撤去电场, 经充分极化测得压电系数 $d_{33} = 288$ pC/N, 样品放于高压腔内, 与 10 μF 的电容并联, 收集释放的电荷, 换算成样品剩余极化强度的变化. 以 100 MPa/min 的加压速度缓慢均匀施加等静压, 随着压力增加 PMN-25PT 的剩

余极化 P_r 连续减小,从加压前的 $20.4\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 连续减小到450 MPa时的 $8.2\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$,如图 5 所示,并不像铁电/反铁电体 PLZST 在一定压力 P_c 下剩余极化陡降至 0^[12],这一特点与 PMN-25PT 的连续等静压致相变相一致,撤去压力样品并未完全恢复到极化前的状态,仍然还有部分剩余极化。

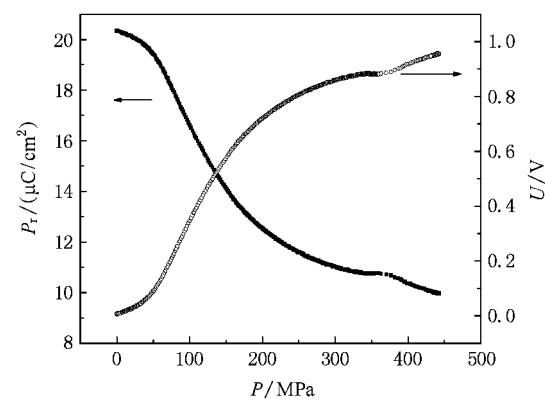


图 5 PMN-25PT 剩余极化随压力变化

3.4. 等静压压致相变

1966 年 Samara 实验研究发现了 BaTiO_3 单晶的介电常数对等静压力的依赖关系与对温度的依赖相似,室温下在 20 kbar 发生铁电—顺电相变^[13],那么,FE-PE 相变温度较低的 PMN-25PT 陶瓷在等静压作用下会表现怎样?我们选取 0.4 kHz,1 kHz,10 kHz 和 100 kHz 四个频率,每次升压约 5 MPa,两次加压时间间隔 60 s,以达到并保持传压介质内压力平衡,测量室温下不同频率的介电常数随压力的变化,如图 6 所示.开始随压力增加介电常数逐渐增大,强烈依赖频率,频率色散逐渐增强,当压力增加到约 880 MPa 时介电常数增加变得缓慢;再继续增

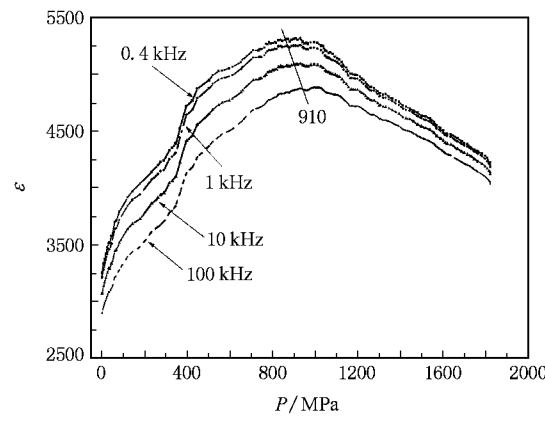


图 6 PMN-25PT 介电压力谱

加压力介电常数逐渐开始减小,频率色散程度明显减弱,在 910 MPa 时介电常数达到极大值,将此时的压力记为峰值压力 P_m . PMN-25PT 的介电常数对压力的依赖与 BaTiO_3 具有相似的特征,即在等静压下发生了弛豫型铁电—顺电相变,但与 BaTiO_3 不完全相同,PMN-25PT 陶瓷相变压力不是一压力点,宽化为一压力区间,这与其弛豫特性相关,当 $P < P_m$ 时,处于弛豫型铁电相,随压力增加介电常数增大,压力达到 P_m 时开始出现顺电相成分,随着压力继续增加,顺电成分增加,铁电成分减小,最终整体达到顺电相.几乎在 PMN-25PT 的整个介电压力谱上均表现出较强的频率色散和极化弛豫特征,比 PMN-25PT 介电温度谱表现得更加强烈、更加普遍.图 7 为 PMN-25PT 的介电损耗随压力和频率的变化,与介电损耗随温度变化曲线相似,也是随着压力增加损耗逐渐减小,在 P_m 处同样没有出现损耗峰,也只表现为明显的下降,而在较低压力处出现的若的损耗峰,与介电温度谱中的冻结温度 T_f 对应,是正常铁电到弛豫的相变压力点,说明在较低压力下样品就进入弛豫铁电态.介电常数和介电损耗随压力的变化同样对频率有着强烈的依赖,因为随着等静压力的增加,相关长度减小,微畴波动明显减弱而表现出明显的弛豫行为.当压力继续增加,相关长度继续减小,微畴变小,使得介电频率色散更加显著,最终微畴变得越来越小,微畴之间相互作用越来越弱,以至于对晶格极化几乎没贡献;当压力大于 P_m ,极性微区被打碎解体,进入顺电态,弛豫特性消失。

4. 结 论

根据以上实验结果表明,PMN-25PT 陶瓷材料介

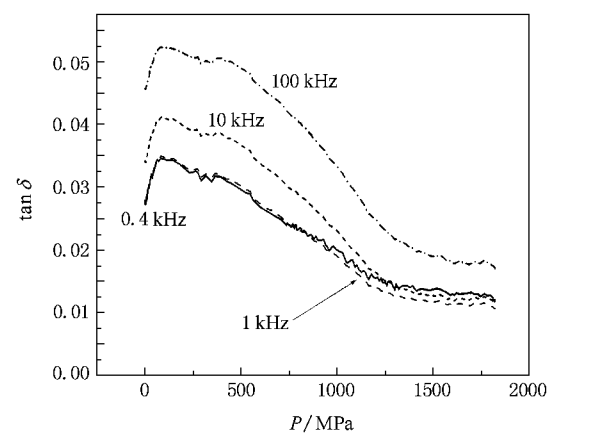


图 7 PMN-25PT 介电损耗随压力变化

电性能和相变与压力有着密切的关系 ,等静压力使 PMN-25PT 陶瓷相变温度降低 ,介电弛豫增强 ;在压力诱导 PMN-25PT 陶瓷相变中 ,压力像温度一样 ,作为一个基本独立变量支配着介电性能和相变特性 . 另外 ,除了本文研究的 PMN-25PT ,还有 PMN ,PFN-PT ,PZN-PT ,PLZT 和 STO 等 ,由于纳米微畴的极化涨

落会出现压力诱导的极化弛豫、频率色散和弥散相变 ,为揭示弛豫特性的微观机理提供了新的思路和研究手段 ,为 PMN-PT 陶瓷在声纳和超声成像方面的应用提供参考 ,同时也鼓励人们进一步更加深入、广泛地研究铁电材料在压力场下所表现出的鲜为人知的性能和更加广泛的应用 .

[1] Fang F ,Zahng X W ,Li L T ,Gui Z L 1997 *Chinese Journal of Function Materials* . **28** 294 (in Chinese) [方 菲、张孝文、李龙土、桂治轮 1997 功能材料 **28** 294]

[2] Fan H Q ,Xu Z ,Zhang L Y ,Yao X 1996 *Chinese Science Bulletin* **41** 2201 (in Chinese) [樊慧庆、徐 卓、张良莹、姚 熹 1996 科学通报 **41** 2201]

[3] Samara G A 2003 *J. Phys. :Condens. Matter* **15** R367

[4] Samara G A 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 2538

[5] Venturini E L ,Samara G A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 184105

[6] Venturini E L ,Samara G A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 214102

[7] Samara G A ,Venturini E L 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1327

[8] Xu Z ,Feng Y J ,Zheng S G , Jin A , Wang F L , Yao X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1787 (in Chinese) [徐 卓、冯玉军、郑曙光、金安、王方林、姚 熹 2001 物理学报 **50** 1787]

[9] Xu Z ,Feng Y J ,Zheng S G , Jin A ,Wang F L ,Yao X 2001 *Chinese Science Bulletin* **46** 781 (in Chinese) [徐 卓、冯玉军、郑曙光、金 安、王方林、姚 熹 2001 科学通报 **46** 781]

[10] Viehland D ,Powers J ,Cross L E ,Li J F 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3508

[11] Xu G S ,Luo H S ,Wang P C ,Qi Z Y ,Yin Z W 2004 *Chinese Science Bulletin* . **45** 700 (in Chinese) [许桂生、罗豪 、王评初、齐振一、殷之文 2004 科学通报 **45** 700]

[12] Xu Z ,Feng Y J ,Zheng S G , Jin A ,Wang F L ,Yao X 2001 *Chinese Journal of High Pressure Physics* . **15** 121 (in Chinese) [徐 卓、冯玉宝、郑曙、金 安、王方林、姚 熹 2001 高压物理学报 **15** 121]

[13] Samara G A 1966 *Phys. Rev.* **151** 378

Study on the dielectric properties of $0.75\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.25PbTiO_3 ceramic under hydrostatic pressure^{*}

Zhang Chong-Hui^{1,2,†} Xu Zhuo¹⁾ Gao Jun-Jie¹⁾ Wang Bin-Ke¹⁾

¹ *Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

² *School of Sciences, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China*

(Received 24 February 2009 ; revised manuscript received 9 April 2009)

Abstract

The dielectric properties of $0.75\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.25PbTiO_3 (PMN-25PT) ceramic under hydrostatic pressure and pressure-induced phase transition were investigated. PMN-25PT ceramic is pure perovskite with weak relaxation at 1 bar. With increasing hydrostatic pressure, the temperature, T_m , of top dielectric constant decreases, $\frac{dT_m}{dP} \approx -4^\circ\text{C/kbar}$, frequency dispersion and phase transition diffuse increases, remnant polarization decreased continuously. The hydrostatic pressure dependence of dielectric constant (ϵ) is similar to the temperature dependence of dielectric constant. The relax ferroelectric-paraelectric (RFE-PE) phase transition was induced by hydrostatic pressure and the transition was gradual change process with stronger relaxor behavior than by temperature-induced.

Keywords : $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramic, hydrostatic pressure, dielectric relaxation, pressure-induced phase transition

PACC : 7740, 6470

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (973 Program) (Grant No. 2009CB623306), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60528008) and the Key Science and Technology Research Project from the Ministry of Education of China (Grant No. 108180).

[†] Corresponding author. E-mail: zhchh226gch@126.com