

退火处理对 PMN 弛豫铁电体 B 位有序性研究^{*}

李新元 冯楚德 李承恩 庄志诚[†]

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

[†] (上海交通大学 上海 200030)

摘 要

本文采用退火热处理方法, 利用高分辨透射电镜 (HREM)、选区电子衍射 (SAED)、Raman 光谱等技术对 PMN 中 B 位离子有序-无序结构与微区化学组成的关系进行分析. 研究表明, 退火热处理有助于 B 位离子有序化; 并且 B 位离子的有序排列是产生局部化学组成不均匀性的原因.

关键词 弛豫铁电体, 有序-无序结构, 化学键

分类号 TN 304

1 引言

Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 (简称 PMN) 为代表的复合钙钛矿 A ($B B'$) O_3 结构弛豫铁电体, 以其优良的介电物理性能, 成为制造多层陶瓷独石电容器和电致伸缩器件的高性能低成本铁电材料^[1~3].

在复合钙钛矿 A ($B B'$) O_3 结构弛豫铁电材料有序结构的研究方面, 人们进行了大量的实验工作. Setter^[4]通过研究 Pb ($\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}$) O_3 (简称 PST), 经退火热处理后发现了 $\text{Ta}^{5+}/\text{Sc}^{3+} = 1$ 的有序结构. 对于 PMN, 自从采用化学掺杂方法^[5~7]用高分辨透射电镜 (HRTEM) 观察到 $\text{Mg}^{2+}/\text{Nb}^{5+} = 1$ 有序微畴后, 改变了人们对其无序结构的传统认识. 一般认为, 在 PMN 中, 有序结构 $\text{Mg}^{2+}/\text{Nb}^{5+} = 1$ 相对基体 $\text{Mg}^{2+}/\text{Nb}^{5+} = 1/2$ 而言是非化学计量比, 造成 Nb^{5+} , Mg^{2+} 离子的局部富集, 但是同时产生空间电荷的抑制作用, 限制了有序微区的长大 (在纯 PMN 中, 有序微区为 $3 \sim 5 \text{ nm}$ ^[8]), 给实验观察以及局部化学组成的分析带来了困难.

Raman 散射作为一个研究转动跃迁和振动跃迁的方法, 具有重要的实用意义, 特别是由于 Raman 散射光谱较衍射谱具有特征峰位置摆幅较小的优点, 因此可作为探测纳米微畴结构, 尤其是化学键组成的很好手段^[9,10]. 本文用 Raman 光谱方法, 研究 PMN 弛豫铁电陶瓷材料微观结构上 B 位离子的有序-无序排列, 探讨 B 位有序畴区结构和微区化学组成的关系.

^{*} 1998-08-13 收到初稿, 1998-10-22 收到修改稿

2 实验步骤

2.1 PMN 的样品制备

PMN 的粉体制备采用 Swarts、Shrout^[11] 的二步固相合成法, 即先将 MgCO_3 与 Nb_2O_5 于 1000°C 煅烧 4h, 生成 MgNb_2O_6 后, 再加入 Pb_3O_4 于 800°C 合成 2h, 升温速率均为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 采用随炉自然冷却, 即可获得完全钙钛矿结构的 PMN, 烧结体的相对密度在 97 % 以上. 图 1 是烧结体的 X 射线衍射物相分析结果, 采用 RAX-10 型 12kW 旋转靶高功率 X 射线衍射仪.

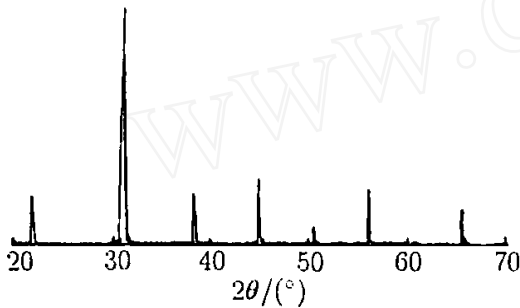


图 1 PMN 样品的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of PMN specimen

2.2 PLMN 烧结体的热处理

对烧结体进行退火热处理, 退火温度为 800°C , 退火时间分别为 1500、3000、6000、15000min, 其升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 并采用随炉自然冷却. 因为 PbO 的蒸气压较高, 为防止其在退火过程中的铅蒸发而使样品失铅, 采用密闭坩埚加入纯 PMN 填料埋烧方法. 将退火前后的样品均磨去表面, 加工成 $\phi 15\text{mm}$, 1mm 厚的圆片.

2.3 微结构分析

将样品磨成厚约 $30\mu\text{m}$ 、切割成 $\phi 3\text{mm}$ 的超薄片, 经离子束减薄后, 用日本电子公司 JEOL-2010CX 透射电子显微镜分别拍摄样品的电子衍射和高分辨晶格照片.

采用日本岛津公司 EPMA-8705QH 电子探针 X 射线显微分析仪, 对样品的自然表面形貌、晶粒生长情况进行直接观察. 图 2 为烧结体断口自然表面 SEM 照片, 烧结致密, 晶粒尺寸在 $3\sim 6\mu\text{m}$ 之间.

2.4 Raman 光谱研究

在美国产 Spex-1403 型拉曼散射光谱仪上, 在 $T=20^\circ\text{C}$ 下对样品进行 Raman 光谱分析. 样品采用毛细管填装法, 激光光源采用波长为 488nm 的氩离子激光器, 激光输出功率为 300mW , 聚焦到样品表面的光束大小为 $100\mu\text{m}$, 狭缝宽度为 $300\mu\text{m}$, 格式转换后的光谱数据由计算机处理.

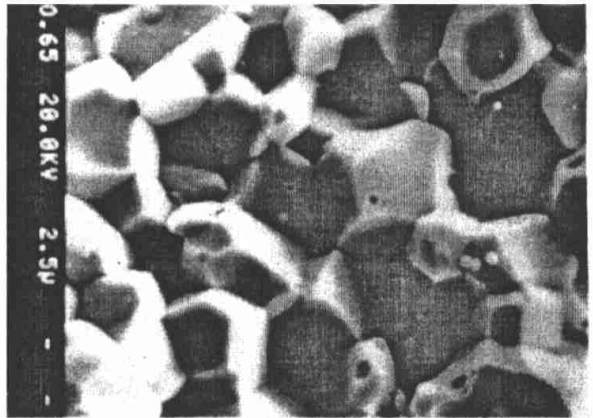


图 2 PMN 烧结体断口自然表面 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of cross section of PMN sintering

3 结果与讨论

3.1 微结构分析

首先对 PMN 样品进行 HRTEM 分析，结果如图 3 所示。从照片中可看到，在 $\langle 110 \rangle$ 晶轴方向上选区电子衍射照片有极其微弱的 $(h + 1/2, k + 1/2, l + 1/2)$ 超晶格斑点，在高分辨晶格像中也有十分微小的有序微区存在。

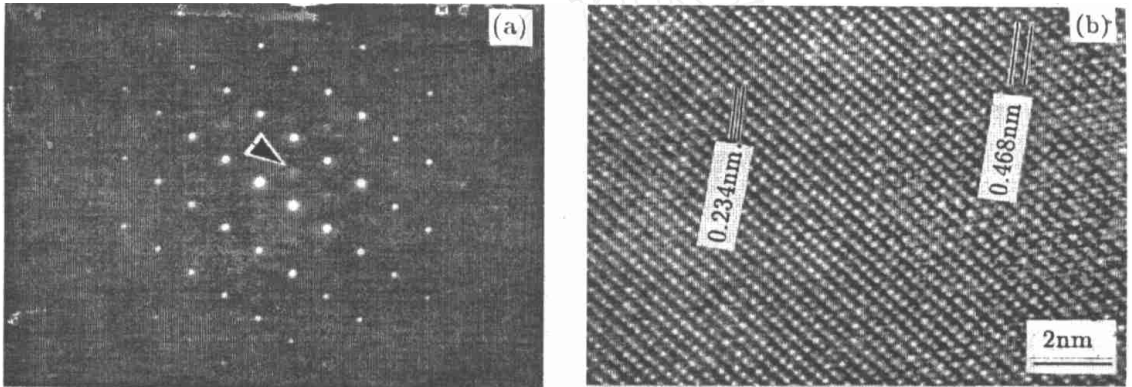


图 3 PMN 的 TEM 选区电子衍射及高分辨晶格像照片
Fig. 3 SAED patterns and lattice images of PMN

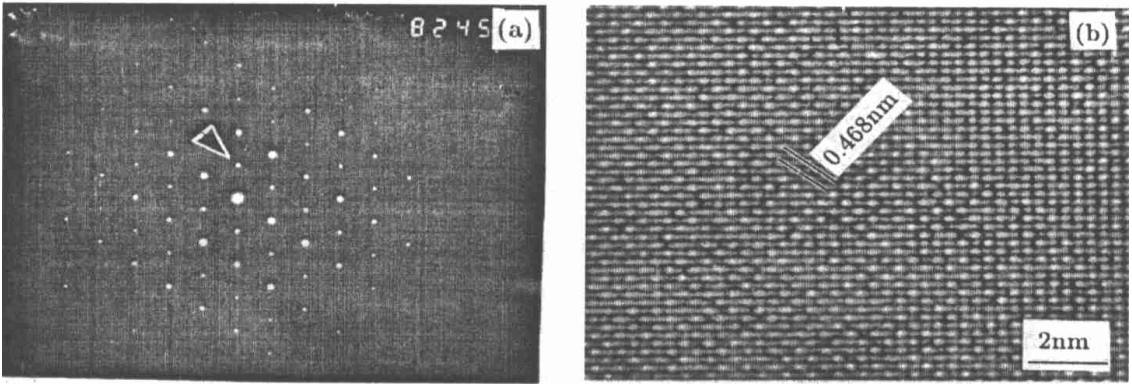


图 4 PMN 退火热处理后的 TEM 选区电子衍射及高分辨晶格像照片
Fig. 4 SAED patterns and lattice images of annealed PMN

将样品在 800°C 下经过 15000min 退火热处理，把经退火处理后的样品在同样条件下进行透射电镜分析，结果如图 4 所示。从照片中可明显看出，退火处理后选区电子衍射照片中出现的 $(h + 1/2, k + 1/2, l + 1/2)$ 超晶格斑点（图中箭头所指）亮度明显增加，而且在高分辨像同样出现了相应的 (111) 面晶面间距约为 0.468nm 的超晶格条纹区域增大，比较直观地反映出有序微区的尺寸在长大，有序微区占总体积的百分比增加。这一现象说明退火热处理有助于非化学计量比有序结构的产生和长大。但是，同时也可看到，在经退火热处理后的 HRTEM 晶格照片中，仍然大量存在 (111) 面间距约为 0.234nm 的无序结构；而且超晶格衍射

斑点亮度与其它衍射斑点相比仍然较弱；在 X 射线衍射相分析谱图中也没有出现超晶格峰，这三点都反映出这种有序微区尺寸较小。从高分辨照片中估算，有序微区的大小约为 5nm 左右，与文献报道相符。

值得研究的是，在样品中生成 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 结构的有序微区，基体的结构为 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ，对二者分子结构进行比较可看出，有序微区实际上是局部富集 Mg^{2+} 离子，其结果必然造成 Nb^{5+} 离子在基体无序区中富集，产生微区化学成分的不均匀。然而，由于有序微区的尺寸很小（约 5nm），用常规的分析手段无法进行结构的化学成分检测。

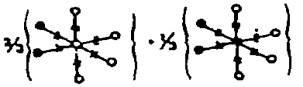
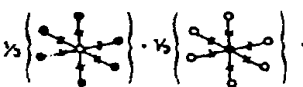
3.2 Raman 光谱分析

在室温（ $T=20^\circ\text{C}$ ）下，PMN 的主体结构为立方钙钛矿结构，空间群为 $\text{Pm}3\text{m}$ ，晶胞常数 $a=4.049\text{\AA}$ 。由于 B 位离子半径 $R_{\text{Mg}}=0.72\text{\AA}$ 、 $R_{\text{Nb}}=0.64\text{\AA}$ ，则 Nb-O 键长比 Mg-O 键短，Nb-O 键的伸缩模式所处频率位置较 Mg-O 键为高。

对于 PMN 而言，在 B 位离子的 BO_6 氧八面体中存在四种 B-O 键：（1）Nb-O Nb，（2）Nb-O Mg，（3）Mg-O Mg，（4）Mg-O Nb。化学键具体形式见表 1 的分类^[10,12]。有序结构与无序结构相比，有序结构中 Nb-O Mg 键增多，而 Nb-O Nb 键减少，如果在完全有序情况下 Mg-O Mg 键消失。由于以上四种化学键的键能、键长均不尽相同，因此拥有各自不同的伸缩振动频率。

图 5 为 PMN 陶瓷样品的 Raman 光谱（ $T=20^\circ\text{C}$ ）。从谱中可看到，谱图中出现五条谱带，其拉曼位移分别为：（1） 793cm^{-1} 左右为 Nb-O Mg 键的伸缩振动键，（2） $500\sim 600\text{cm}^{-1}$ 为 Nb-O Nb 键区域，（3） 420cm^{-1} 左右的小峰为 Mg-O Mg 伸缩键，（4） 270cm^{-1} 左右为 BO_6 氧八面体中 O-B-O 键的弯曲键，（5） 130cm^{-1} 为 Pb-O 的伸缩振动键。

表 1 PMN 中 1:1 有序与无序形态下 B-O 键的类型和数量
Table 1 Type and number of B-O bonds in order and disorder PMN

Distribution of Mg/Nb atoms on the site	Types of BO_6 octahedra	Number of B-O-B bonds		
		Nb-O-Mg	Nb-O-Nb	Mg-O-Mg
Statistical		8/3	8/3	2/3
Maximum Mg-Nb 1-1 ordering		12/3	6/3	0

将该样品经过不同的退火时间热处理后，在同等条件下，进行 Raman 光谱分析，其结果见图 5。经退火处理后，拉曼位移等于 793cm^{-1} 处的谱带显著增强，半峰宽增大； $500\sim 600\text{cm}^{-1}$ 处的两条谱带（ 510cm^{-1} 附近， 590cm^{-1} 附近）峰宽有所增加；130、270、 420cm^{-1} 附近的谱带位置没有明显变化。说明经过退火热处理后，样品中的 Nb-O Mg 伸缩键以及 Nb-O Nb 键数量增多或者键得到加强；其它诸如 Mg-O Mg 伸缩键、Pb-O 的伸缩键等没有变化。因为进行退火热处理并不能改变键能以及键长的化学键性质，因此 Raman 光谱反映出 Nb-O

Nb 键和 Nb-O Mg 伸缩键峰强的增大, 峰宽增加的原因只能是样品中这两种化学键增多.

在显微结构中已分析了有序微区的结构为 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, PMN 基体组成为 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. 退火热处理的结果是产生 $\text{Mg}^{2+} : \text{Nb}^{5+} = 1 : 1$ 的有序微区 + 富集 Nb^{5+} 离子的无序区. 从化学键角度看, 在有序微区中, 由于 Mg^{2+} 离子的相对富集, 造成 Nb-O Mg 键的数量增加. 同时, 在无序区中富集 Nb^{5+} 离子, 造成 Nb-O Nb 键的数量也增加, Raman 光谱中反映为处于拉曼位移 790cm^{-1} 以及 $500 \sim 600\text{cm}^{-1}$ 的峰强、峰宽的变化, 说明用 Raman 光谱化学键分析微区结构和化学组成与显微结构分析的结论完全一致. 至于 Mg-O Mg 键 420cm^{-1} 处的峰基本无变化的原因可认为是: 在无序区中仍然存在 Mg-O Mg 键, 但其含量较反映在 Raman 光谱中峰较弱, 变化自然也就不明显.

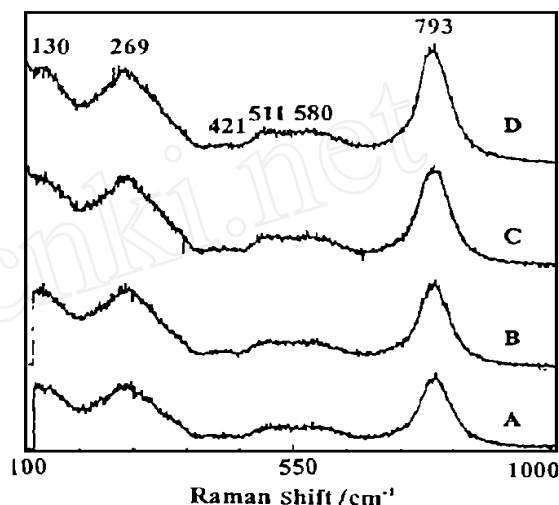


图 5 PMN 不同退火时间下的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectra for the PMN after the treatments

(a) Standard; (b) Annealed for 3000min; (c) Annealed for 6000 min; (d) Annealed for 15000min

4 结论

1. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 中存在非化学计

量比的 B 位离子 $\text{Mg}^{2+} : \text{Nb}^{5+} = 1 : 1$ 的有序结构. 退火热处理有助于 PMN 中有序结构的生成和长大.

2. 伴随着 B 位离子 $\text{Mg}^{2+} : \text{Nb}^{5+} = 1 : 1$ 有序微区的长大, Mg^{2+} 、 Nb^{5+} 离子发生局部富集, 造成化学组成分布的不均匀. 其特征为 Nb-O Mg 键、Nb-O Nb 键数量的增多.

参 考 文 献

- 1 李龙土. 硅酸盐学报, 1992, **20** (5): 476-483.
- 2 Randall C A, Bhalla A S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29** (2): 327-333
- 3 Cross L E. *Ferroelectrics*, 1994, **151**: 305-320
- 4 Setter N, Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, 1980
- 5 Chen J, Chan H M, Harmer M P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (4): 593-598
- 6 Lee K M, Jang H M, Park W J. *J. Mater. Res.*, 1997, **12** (6): 1603-1613
- 7 李新元, 冯楚德等 (LI Xin Yuan, et al). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1998, **13** (6): 823-829
- 8 Boulesteix C, Varnier F, et al. *J. Solid State Chem.*, 1994, **108**: 141-147
- 9 D. A. Lang 著, 顾本源译. “拉曼光谱学”. 北京: 科学出版社, 1983
- 10 Husson E, Abello L, et al. *Mat. Res. Bull.*, 1990, **25** (4): 539-545
- 11 Swartz S L, Shrout T R. *Mater. Res. Bull.*, 1982, **17** (10): 1245-
- 12 Prouzet E, Husson E, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1993, **5**: 4889-4902