

文章编号: 1000-324X(2000)05-0827-06

## 偏铌酸铅陶瓷低频内耗的研究

贺连星<sup>1</sup>, 李承恩<sup>1</sup>, 陈廷国<sup>2</sup>, 刘卫<sup>3</sup>, 朱震刚<sup>3</sup>, 水嘉鹏<sup>3</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院上海冶金所, 上海 200050; 3. 中国科学院内耗与固体缺陷开放实验室, 合肥 230031)

**摘要:** 用低频倒置扭摆对改性偏铌酸铅铁电陶瓷的内耗进行了研究. 在新加工的样品中发现了六个内耗峰, 分别位于 70°C(P<sub>1</sub> 峰)、90°C(P<sub>2</sub> 峰)、200°C(P<sub>3</sub> 峰)、260°C(P<sub>4</sub> 峰)、430°C(P<sub>5</sub> 峰) 和 510°C(P<sub>6</sub> 峰) 处. 对引起 P<sub>3</sub>、P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub> 和 P<sub>4</sub> 峰的物理机制进行了详细探讨. 分析结果表明, P<sub>3</sub> 峰的本质是一宽化的 Debye 弛豫内耗峰, 相应的激活能和指前因子分别为 1.01 eV 和  $2.4 \times 10^{-14}$  s. 它源于氧空位与畴壁的相互作用. P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub> 和 P<sub>4</sub> 峰与试样的切割加工密切相关, 可归结为点缺陷与位错的交互作用.

**关键词:** 内耗; 偏铌酸铅陶瓷; 畴壁; 氧空位

**中图分类号:** TM 22 **文献标识码:** A

### 1 引言

铁电(压电)材料内耗研究是凝聚态物理领域内一个较年轻的分支, 迄今国内外有关这方面的研究与报道均较少, 在有关铁电材料内耗研究的极其有限的报道中, 对 BaTiO<sub>3</sub>、KDP 和 TGS 等单晶的研究相对较多<sup>[1,2]</sup>, 而对多晶陶瓷材料的研究报道则极少. 对钨青铜结构的偏铌酸铅陶瓷的内耗研究迄今未见任何报道. 大量的实验数据表明, 铁电(压电)陶瓷材料中电畴的稳定性, 材料压电性能的衰退、老化无不与材料中缺陷与畴壁的交互作用有关<sup>[3]</sup>. 影响电畴稳定性的因素, 众多学者提出了体积效应<sup>[4]</sup>、畴壁效应<sup>[5]</sup>和晶界效应<sup>[6]</sup>等多种不同的解释, 但因无法用直接的实验手段予以证实而无法达成共识. 内耗作为研究材料微结构尤其是微观缺陷的灵敏工具, 能灵敏地反映固体内部微观缺陷的存在及其运动变化, 对铁电材料而言, 可提供材料内部各种微观缺陷与畴壁交互作用的丰富信息<sup>[2~8]</sup>. 通过对铁电材料内耗的研究, 有利于加深对畴壁运动及电畴稳定过程的了解, 以便人们更有目的的改进材料的制备工艺, 提高产品的性能稳定性. 本工作中, 采用“葛氏”低频倒置扭摆对 PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 陶瓷的内耗行为进行了研究, 并提供了该材料中氧空位与畴壁交互作用的直接实验证据.

### 2 材料与实验测试方法

材料的基本组分为: Pb<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>(Nb<sub>1.98</sub>Ti<sub>0.02</sub>)O<sub>5.99</sub>. 制备工艺过程大致为: 用化学纯的

收稿日期: 1999-09-07, 收到修改稿日期: 1999-09-29

基金项目: 863 项目 (863-715-006-0060)

作者简介: 贺连星 (1969-), 男, 博士.

$\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  为基本原料,按上述化学计量配比称料,球磨混匀,烘干,压块,采用二步合成工艺制得纯正交相的  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  陶瓷粉体,再通过细磨、等静压、排塑、烧结,获得致密的烧结体.为了研究加工工艺对各内耗峰的影响,烧结体采用两种不同的加工工艺加工成尺寸为  $50\text{mm}\times 3.5\text{mm}\times 1\text{mm}$  的条状试样.工艺 A 中,试样是用高速带锯将烧结体快速切割而成.工艺 B 则是先用砂轮将烧结体切成大致尺寸的样条,然后放置

在铁板上加热到  $120^\circ\text{C}$ ,用松香胶粘牢,再通过研磨与抛光制成测试样条.内耗测试在“葛氏”低频倒置扭摆上进行,内耗  $Q^{-1}$  与振动频率的平方  $f^2$  (正比于材料的剪切模量  $G$ ) 的测试由微机全自动控制.振动方式为自由衰减,测试频率为  $1\sim 2\text{Hz}$ ,升温速率为  $2\sim 5\text{K/min}$ ,初使应变大小约为  $10^{-6}$ .变频试验在中科院内耗与固体缺陷开放实验室的多功能内耗仪上进行,振动方式为强迫振动,一次采用五个频率同时测量.

### 3 实验结果和讨论

图 1 为用加工工艺 B 加工的改性  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  陶瓷样品的升降温的内耗谱(测试频率为  $1.15\text{Hz}$ ).在升温过程中发现六个内耗峰.分别位于  $70^\circ\text{C}$  ( $P_1$  峰)、 $90^\circ\text{C}$  ( $P_2$  峰)、 $200^\circ\text{C}$  ( $P_3$  峰)、 $260^\circ\text{C}$  ( $P_4$  峰)、 $430^\circ\text{C}$  ( $P_5$  峰) 和  $510^\circ\text{C}$  ( $P_6$  峰) 处.  $P_6$  峰对应剪切模量的突变,应为材料的顺电-铁电相变内耗峰.这一结果与文献 [9] 报道的居里温度测试结果完全一致.  $P_5$  峰出现在居里温度以下约  $70^\circ\text{C}$  处,类似于王业宁等人 [2] 在 TGS 及 KDP 单晶材料中发现的  $P_M$  内耗峰,王业宁等人把它归之于畴壁的粘滞运动,对  $P_5$  峰此处不再详述.

对  $P_1$  和  $P_2$ , 我们发现它们有下述特征: (1)  $P_1$  和  $P_2$  与加工工艺密切相关. 它们在用工艺 B 制得的样品的升温测试过程中出现,并伴随巨大的模量软化(图 1).但在降温过程中完全消失,在经过高温退火的样品中亦未发现.而有趣的是,在用工艺 A 制得的样品中,初次升温过程中  $P_1$  和  $P_2$  却不出现,但经  $120^\circ\text{C}$  测试炉内原位退火  $200\text{min}$  再降温时,它们在降温过程中出现,且峰形与峰温位置与在用工艺 B 加工的样品中观察到的结果惊人的一致(图 2). 但将退火温度升到  $260^\circ\text{C}$ ,在炉内原位退火  $100\text{min}$  再降温时,  $P_1$  和  $P_2$  却不再出现(图 3). (2) 在常用的应变范围内,  $P_1$  和  $P_2$  与初始应变的大小无关. (3) 作为与  $P_2$  峰紧密相关的子峰,  $P_1$  总在  $P_2$  峰的低温一侧出现,峰高与  $P_2$  峰几乎同比增长.值得着重指出的是,上述特征经采用不同烧结态的试样多次实验验证,重复性很好.因而这些

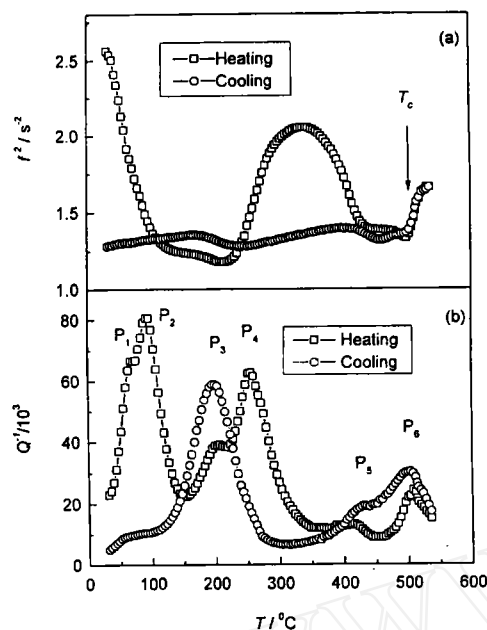


图 1 用工艺 B 加工的  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  振动频率平方  $f^2$  (a) 及陶瓷的内耗  $Q^{-1}$  (b)

Fig. 1 Variation of (a) the square of the oscillation frequency  $f^2$  and (b) the internal friction  $Q^{-1}$  as a function of temperature  $T$  for  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  ceramics prepared by the working process B

(□) Heating process and (○) cooling process

异常的内耗峰确是由于材料内部微结构的变化引起的本征峰, 而决非由于实验装样等外部偶然因素造成的“伪峰”。

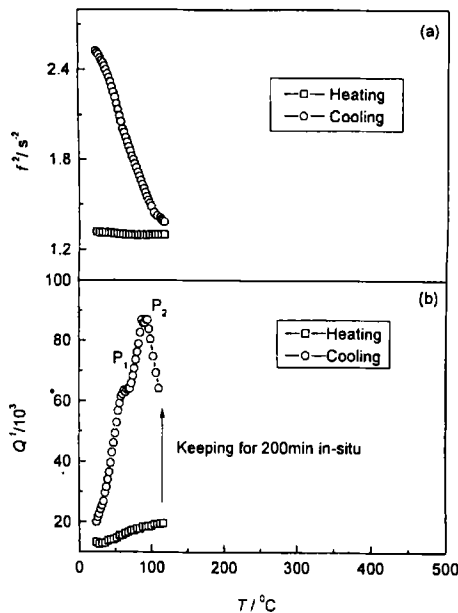


图 2 用工艺 A 加工的  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  陶瓷的振动频率平方  $f^2$ (a) 及内耗  $Q^{-1}$ (b) 与温度  $T$  的变化关系

Fig. 2 Variation of (a) the square of the oscillation frequency  $f^2$  and (b) the internal friction  $Q^{-1}$  as a function of temperature  $T$  for  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  ceramics prepared by the working process A

(□) Heating process and (○) cooling process after annealing in air at  $120^\circ\text{C}$  in situ

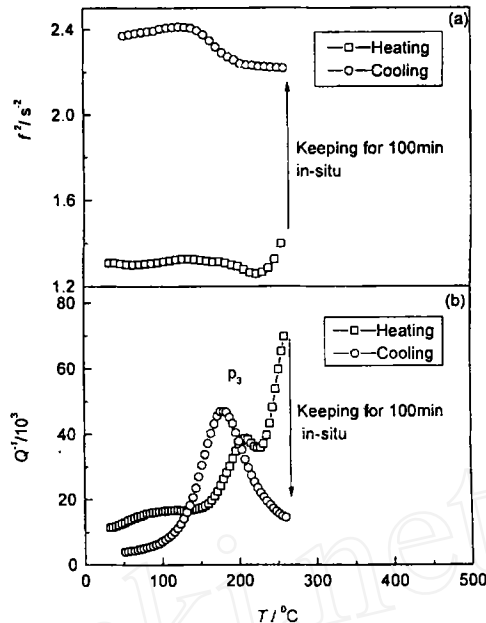


图 3 用工艺 A 加工的  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  陶瓷的振动频率平方  $f^2$ (a) 及内耗  $Q^{-1}$ (b) 与温度  $T$  的变化关系

Fig. 3 Variation of (a) the square of the oscillation frequency  $f^2$  and (b) the internal friction  $Q^{-1}$  as a function of temperature  $T$  for  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  ceramics prepared by the working process A

(□) Heating process and (○) cooling process after annealing in air at  $260^\circ\text{C}$  in situ

$P_1$  峰和  $P_2$  峰的上述特征与铜及金中常见的 Bordoni 和 Hasiguti<sup>[7]</sup> 峰的特征很相似, 大的弛豫强度、与加工工艺的相关性以及易通过退火消除的这些特性都暗示  $P_1$  峰和  $P_2$  峰与位错有关。而下述事实又说明  $P_1$  峰和  $P_2$  峰不是单纯的位错峰, 应归于点缺陷与位错的相互作用。这些事实是: (1) 用工艺 A 加工的样品经  $120^\circ\text{C}$  保温 200min 再降温时, 对应  $P_1$  与  $P_2$  峰的出现, 剪切模量急剧上升; (2) 将退火温度升到  $260^\circ\text{C}$  再降温时,  $P_1$  峰和  $P_2$  峰不再出现。前者暗示在加工过程中产生的点缺陷通过  $120^\circ\text{C}$  时效处理后向位错处扩散, 形成了引起  $P_1$  与  $P_2$  峰的相应结构。而正是这些点缺陷对位错的钉扎使剪切模量剧增。后者则说明进一步提高温度时, 点缺陷数量会因凝结或沿位错线湮没<sup>[7]</sup>(coagulation or annihilation) 而大大减少。用加工工艺 B 加工的样品, 因在制备过程中要经过加热 (温度也约为  $120^\circ\text{C}$ )、研磨与抛光等工序处理, 使加工过程中产生的点缺陷有足够的时间和能量向位错处扩散, 因而在初次升温过程中它们即会出现。

与  $P_1$  和  $P_2$  峰相类似,  $P_4$  也只在初次升温过程中出现, 并伴随剪切模量的急剧上升,

很类似于相变内耗峰. 但其在降温过程及充分退火的样品中不出现. 查阅  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  的相图亦未在相应的温度处有相变现象存在. 因而可基本排除相变这种可能性, 我们认为  $P_4$  峰仍与加工过程中产生的位错有关.

$P_3$  峰具有如下一些特征: (1) 峰温随频率的增加向高温方向移动, 并伴随剪切模量的显著软化, 表明其本质是一热激活弛豫峰; (2) 升降温速率对该峰无明显影响; (3) 随氧空位浓度的减少, 峰高增大, 峰温向低温方向移动 (图 3, 图 1), 而氧空位浓度增大时峰高降低, 峰温上移 (图 4); (4) 峰宽约为根据标准滞弹性理论的单一弛豫时间算得的 Debye 峰的 1.4 倍.

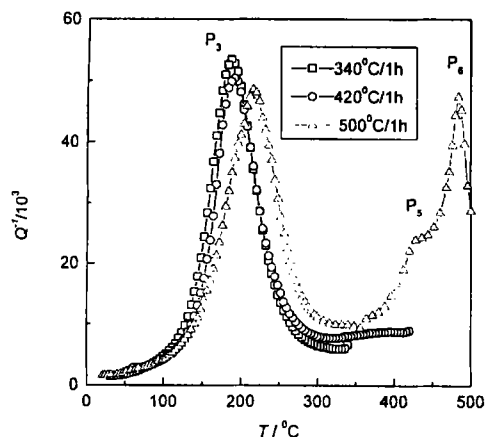


图 4 经真空退火后  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  样品内耗  $Q^{-1}$  与温度  $T$  的变化关系

Fig. 4 Variation of the internal friction  $Q^{-1}$  as a function of temperature  $T$  for  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  ceramics annealed in vacuum

(□) 340°C/1h; (○) 420°C/1h and (△) 500°C/1h

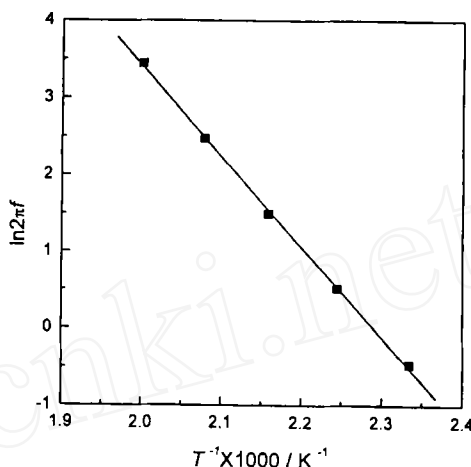


图 5 以  $\ln(2\pi f)$  对  $1/T_p$  所作的  $P_3$  峰的 Arrhenius 图

Fig. 5 Arrhenius plot of  $\ln(2\pi f)$  versus  $1/T_p$  for  $P_3$

对热激活弛豫过程, 根据滞弹性内耗理论<sup>[7]</sup>, 在峰温  $T_p$  处, 应满足  $\omega\tau=1$ . 此处  $\omega$  是振动的角频率,  $\tau$  是弛豫时间.  $\tau$  满足阿伦尼乌斯公式

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/kT) \quad (1)$$

此处  $Q$  是激活能,  $T$  是绝对温度,  $\tau_0$  为指前因子,  $k$  为 Boltzmann 常数. 由  $\ln\omega\tau=0$  得

$$\ln\omega\tau_0 + Q/k(1/T_p)=0 \quad (2)$$

以  $\ln\omega$  对  $1/T_p$  作图, 求得该峰的激活能和指前因子分为 1.01eV 和  $2.4 \times 10^{-12}$ s (如图 5 所示). 从激活能值推测,  $P_3$  峰可能与晶格点缺陷的弛豫过程有关, 而偏铌酸铅中可动性最强的点缺陷是氧空位. 因材料制备过程中部分  $\text{Nb}^{5+}$  还原成  $\text{Nb}^{4+}$  及  $\text{Ti}^{4+}$  对  $\text{Nb}^{5+}$  的取代, 为了满足电中性条件而在该材料中引入了大量的氧空位<sup>[10]</sup>. 此外, 该激活能值与王志勇<sup>[8]</sup>及 Ishigaki<sup>[11]</sup> 获得的铁电氧化物中氧空位扩散弛豫的激活能值 1eV 完全吻合, 因而可以肯定  $P_3$  峰与氧空位的弛豫有关. 为了进一步了解  $P_3$  峰与氧空位浓度的关系, 对经不同温度下真空退火样品的内耗进行了测试, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 随退火温度的提高,  $P_3$  峰峰高降低, 峰的位置向高温方向移动. 这意味着  $P_3$  峰的峰高与氧空位浓度是成反比的, 由此推断  $P_3$  峰不可能是由单一氧空位的弛豫引起. 此外, 该弛豫过程的指前因子  $\tau_0$  也较

典型的点缺陷弛豫的指前因子值  $10^{-14}$ s 大 1~2 个数量级.

Postnikov 等人<sup>[12,13]</sup>在 PZT 材料中亦发现二个与  $P_3$  峰相类似的弛豫内耗峰, 为了解释这些峰的本质, 他们提出了两种可能的物理机制<sup>[13]</sup>: (1) 由点缺陷引起的  $90^\circ$  畴壁的振荡; (2) 荷电的可动的点缺陷与不动的  $90^\circ$  和  $180^\circ$  畴壁的交互作用. 相应的内耗表达式分为:

$$Q_m^{-1} = \Omega^2(c/a - 1) \frac{P_s \delta \varphi C_0 Q^2}{\kappa^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 k T S} \quad (3)$$

$$Q_m^{-1} = \frac{4q^2(d_{33} - d_{31})^2 C_0 D}{\pi^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 k T S} \times \frac{\omega \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4)$$

此处,  $\Omega$  是方向因子,  $c$  和  $a$  为晶胞参数,  $C_0$  是点缺陷浓度,  $\kappa$  准弹性力常数,  $k$  是 Boltzmann 常数,  $P_s$  为自发极化,  $q$  为点缺陷电荷,  $S$  是弹性模量,  $d_{33}$  和  $d_{31}$  是压电常数,  $\delta \varphi$  为二个自发极化方向与畴壁夹角之差,  $D$  是扩散系数. 然而, 尽管 Postnikov 等人的物理模型对 PZT 材料中与  $P_3$  峰相类似的弛豫峰作出较令人满意的解释, 却难以解释本文的实验结果. 根据式 (3) 和 (4), 内耗峰的高度  $Q_m^{-1}$  应与氧空位浓度  $C_0$  成正比, 这一结论与本文的实验结果是相反的.

作者认为,  $P_3$  峰应归功于氧空位与畴壁相互作用, 而氧空位作用下畴壁的振荡弛豫是导致  $P_3$  峰的主要因素. 根据吸氧-脱氧动力学研究结果<sup>[14,15]</sup>, 在温度较低时 ( $400^\circ\text{C}$  以下), 氧向铁电材料内扩散的速率要远远大于其向外扩散的速率. 因而总的来说, 空气升温过程是吸氧使氧空位浓度降低的过程. 由于氧空位浓度降低, 它对畴壁的钉扎作用减弱, 故导致降温过程中  $P_3$  峰增加. 同理, 由于氧空位对畴壁的钉扎作用减弱, 使弛豫时间  $\tau$  减少. 在  $\omega$  不变的条件下, 为了满足  $\omega\tau=1$  的条件, 由阿仑尼乌斯公式  $\tau = \tau_0 \exp(Q/KT)$  知,  $T$  必须降低. 降温过程  $P_3$  峰将向低温方向移动的 (图 1 及图 3). 当氧空位浓度增大时, 由于氧空位在畴界积聚, 对畴壁产生较强的钉扎作用, 使其可动性大大降低, 从而使内耗减少. 与此同时, 由于这时畴壁牵着点缺陷一起振荡, 会使弛豫时间  $\tau$  增大. 因而在图 4 中我们发现, 随氧空位浓度的增大,  $P_3$  峰降低, 并向高温方向移动. 在不同畴壁处, 氧空位的浓度及分布不可能完全一样, 使弛豫时间  $\tau$  存在一定的分布, 从而导致  $P_3$  峰宽化 (较单一弛豫时间的标准 Debye 峰).

Postnikov 等人的物理模型之所以不能对我们的实验现象作出令人满意的解释, 主要原因除了 PZT 与  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  两种材料结构上的差异使氧空位浓度及分布不一样外, 还可能是由于 Postnikov 等人对其物理模型进行定量推导时进行了过于简化的假设处理. 机理 1 的推导是基于点缺陷与畴壁的交互作用只存在静电相互作用的假设得出的, 而实际上点缺陷与畴壁之间的交互作用比这要复杂得多, 根据黄以能和王业宁等人<sup>[16]</sup>的观点, 至少有五种力对畴壁起作用 (分别为组态力、畴界的相互作用力, 畴界在晶体中运动的粘滞力、缺陷的钉扎力和 Peierls 力). 而根据 Arlt 等人<sup>[17]</sup>的研究结果, 氧空位对畴壁的钉扎对畴壁运动的准弹性力常数  $\kappa$  的贡献也是很大的, 因而假定力常数  $\kappa$  不变也会导致较大的误差.

## 4 结论

用低频倒置扭摆对  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  陶瓷的内耗进行了研究, 并在新加工的  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  陶瓷中发现六个异常的内耗峰. 其中  $P_3$  峰为一本征弛豫内耗峰, 它源于氧空位作用下的畴壁振荡

弛豫。  $P_1$ 、 $P_2$  和  $P_4$  峰与材料的切割加工过程有关, 可归结为点缺陷与位错的交互作用。 $P_6$  峰为材料的铁电 - 顺电相变峰。  $P_5$  峰则源于畴壁的粘滞运动。

#### 参考文献:

- [1] Cheng B L, Gabbay M, Fantozzi G. *J. Material Science*, 1996, **31**: 4141-4147.
- [2] Wang Y N, Huang Y N, Shen H M, et al. *J. de Physique IV*, 1996, c8-505-C8-514.
- [3] Robel U, Stormann L S, Arlt G. *Ferroelectrics*, 1995, **168**: 301-311.
- [4] Jonker G H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, **55**: 57-65.
- [5] Carl K, Hardtl K H. *Ferroelectrics*, 1978, **17**: 473-486.
- [6] Takahshi S, Takashi M. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1971, **11**: 31-39.
- [7] Nowick A S, Berry B S. In: *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. New York: Academic Press, 1972. 41-434.
- [8] Wang Z Y, Chen T G, Zhu W M, et al. *Acta Physica Sinica*, 1998, **7** (10): 764-772.
- [9] 李承恩, 薛军民, 周家光等 (LI Cheng-En, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1995, **10** (4): 452-456.
- [10] Lee H S, Limura T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (21): 3228-3236.
- [11] Ishigaki T, Yamauchi S, Kishio K, et al. *J. Solid State Chem.*, 1988, **73**: 179-184.
- [12] Postnikov V S, Pavlov V S, Turkov S K. *J. Phys. Chem. Solids*, 1970, **71**: 1785-1791.
- [13] Gridnev S A, Postnikov V S. *Ferroelectrics*, 1980, **29**: 157-162.
- [14] Tu K N, Yue N C, Park S I, et al. *Physical Review B*, 1989, **39**: 304.
- [15] Zhou C J, Xie X M, Chen T G. *Physica C*, 1992, **191**: 185-192.
- [16] Huang Y N, Wang Y N, Shen H N. *Physical Review B*, 1995, **46** (6): 3290-3295.
- [17] Robels U, Arlt G. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73** (7): 3454-3460.

### Low-Frequency Internal Friction of Lead Metaniobate Ceramics

HE Lian-Xing<sup>1</sup>, LI Cheng-En<sup>1</sup>, CHEN Ting-Guo<sup>2</sup>, LIU Wei<sup>3</sup>, ZHU Zen-Gang<sup>3</sup>, SHUI Jia-Peng<sup>3</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids, Academia Sinica, Hefei 230031, China)

**Abstract:** The internal friction  $Q^{-1}$  of Lead Metaniobate ceramics was investigated by inverted torsion pendulum. Six internal friction peaks, with their location around 70°C( $P_1$ ), 90°C( $P_2$ ), 200°C( $P_3$ ), 260°C( $P_4$ ), 430°C( $P_5$ ) and 510°C( $P_6$ ), respectively, were observed in a freshly-worked  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  ceramics. The mechanisms for  $P_3$ ,  $P_1$ ,  $P_2$  and  $P_4$  were analyzed in detail.  $P_3$  is a broadened Debye relaxation peak in nature, and its corresponding activation energy and pre-exponential factor are 1.01eV and  $2.5 \times 10^{-12}\text{s}$ , respectively. This peak is attributed to the interaction between domain walls and oxygen vacancies.  $P_1$ ,  $P_2$ , and  $P_4$  are clearly related to the working processes. They can be caused by the interaction between dislocations and point defects.

**Key words** internal friction; lead metaniobate ceramics; domain walls; oxygen vacancy