

PMN 铁电陶瓷 B 位有序与介电弛豫特性研究*

李新元 冯楚德 李承恩 鲍 军

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文采用退火热处理及掺入 La^{3+} 离子两种方法, 利用高分辨透射电镜、选区电子衍射、X 射线衍射等技术对 B 位离子有序结构与介电弛豫性能的关系进行分析. 研究表明, B 位离子有序化是直接提高弥散相变 (DPT) 程度的原因, 其机理是离子扩散, 存在扩散平衡. 退火仅能提高有序度, 无法改变有序区尺寸; 通过 La^{3+} 离子掺杂, 可有效提高有序区域大小, 由于是非化学计量比, 造成 Nb^{5+} 离子在无序区中过度富集, 形成焦绿石相.

关 键 词 弛豫铁电体, 有序-无序结构, 弥散相变, 介电弛豫

分 类 号 TN 304

1 引言

以 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称 PMN) 为代表的复合钙钛矿 $A(B'B'')\text{O}_3$ 结构弛豫铁电体, 具有很高的介电常数, 相当大的电致伸缩效应, 相当低的烧结温度以及较宽的相变范围等优良的物理性能, 是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]. 与普通铁电体相比, 弛豫铁电体的最基本特征是弥散相变 (DPT) 及频率色散. 在弥散相变特性方面人们已进行了大量工作. Smolenskii 首先提出成分不均匀理论^[4], Setter 通过研究 $\text{Pb}(\text{Ta}_{1/2}\text{Sc}_{1/2})\text{O}_3$ (简称 PST) 后认为, 复合 B 位离子分布的无序引起微区化学成分的不同^[5], 从而导致不同微区的居里温度的差异, DPT 实际上是许多局部一级相变的宏观表现. Burns 等^[6]认为, 在解释 DPT 现象时还应考虑由于原子分布的无序而造成局部组成不均匀所产生的效果. Cross^[7]借鉴铁磁系统中的超顺磁理论, 指出弛豫铁电体中也有类似于超顺磁极性簇的极性微区, 这些极性微区因热扰动而在等价极化方向进行热起伏. 在 PMN 中, 这个极性微区的结构承担者被认为是非化学计量配比的有序畴区^[8]. 应用高分辨透射电镜对 PMN 经过化学掺杂^[9,10]或退火热处理^[11]后的样品进行观察, 均发现了这种化学配比为 $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:1$ 的有序畴区的存在.

目前, 对于 $A(B'B'')\text{O}_3$ 复合钙钛矿结构的材料, 其有序畴区的形成与有序程度可以通过热处理和化学掺杂两种方法进行控制^[11]. 本文采用这两种方法, 研究 PMN 弛豫铁电陶瓷材料微观结构上的 B 位离子的有序-无序排列, 探讨 B 位有序畴区结构、组成及介电弛豫性能的关系.

* 1988-02-27 收到初稿, 1998-04-08 收到修改稿

2 实验步骤

2.1 PLMN 的样品制备

PLMN 分子式为： $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x[\text{Mg}_{(1+x)/3}\text{Nb}_{(2-x)/3}]\text{O}_3$ ， x 为掺入 La^{3+} 离子的摩尔数， $0 \leq x \leq 0.3$ ，分别以 PLMN-0、PLMN-1、PLMN-2、PLMN-3 对样品进行编号，PLMN-1A、PLMN-2A 为经退火热处理后的样品。PLMN 的粉体制备均采用 Swarts、Shrout^[12] 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 (La_2O_3)，于 800°C 合成 2h，升温速率均为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ，采用自然冷却，即可获得完全钙钛矿结构的样品。表 1 是不同样品的烧结条件，烧结体的相对密度都在 97% 以上。图 1 是烧结体的 X 射线衍射定相分析，采用 RAX-10 型 12kW 旋转靶高功率 X 射线衍射仪。

表 1 PLMN 系统样品的化学组成和工艺条件

Table 1 Composition and processing condition of PLMN system

Composition		Sinter conditions		Heat treatment	
Molecular formula	In brief	$T/^\circ\text{C}$	Time/h	$T/^\circ\text{C}$	Time/h
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	PLMN-0	1200	2	800	250
$\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}(\text{Mg}_{1.1/3}\text{Nb}_{1.9/3})\text{O}_3$	PLMN-1	1320	2	1000	20
$\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}(\text{Mg}_{1.2/3}\text{Nb}_{1.8/3})\text{O}_3$	PLMN-2	1320	1	1000	20
$\text{Pb}_{0.7}\text{La}_{0.3}(\text{Mg}_{1.3/3}\text{Nb}_{1.7/3})\text{O}_3$	PLMN-3	1300	1	—	—

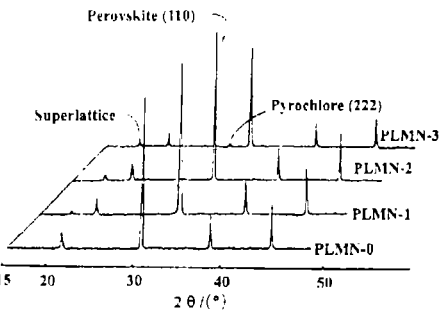


图 1 不同 La 含量的 PLMN 样品的 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD patterns of PLMN specimens containing various amounts of La

2.2 PLMN 烧结体的热处理

分别对烧结体进行退火热处理，其升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ，并采用自然冷却。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 填埋埋烧方法，具体处理条件见表 1。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 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。

2.4 介电性能

样品上银电极后，用 HP4192A 阻抗分析仪在不同温度、不同测试频率 (1、10、100kHz) 下，检测样品的介电常数和介电损耗。

3 结果和讨论

3.1 微结构分析

对纯 PMN (PLMN-0) 样品在 800°C 下经过 250h 的退火热处理, 为了考察热处理对材料显微结构的影响, 将经退火处理后的样品进行透射电镜分析, 如图 2(a). 从照片中可明显看出, 退火处理后, 纯 PMN $\langle 110 \rangle$ 方向的选区电子衍射照片中出现 $(h+1/2, k+1/2, l+1/2)$ 的超晶格斑点 (图中箭头所指); 在高分辨像中也出现了相应的 (111) 面晶面间距约为 0.468nm 的超晶格条纹, 说明经过退火热处理, 有助于 Nb^{5+} 、 Mg^{2+} 离子比为 1:1 的非化学计量比的有序结构的产生和长大. 但是, 同时也可看到, 衍射斑点亮度较弱, 说明这种有序微区尺寸较弱, 在高分辨晶格照片中仍然存在 (111) 面间距约为 0.234nm 的无序结构, 从照片中估算, 其大小约为 5nm, 与理论计算^[13] 基本相符.

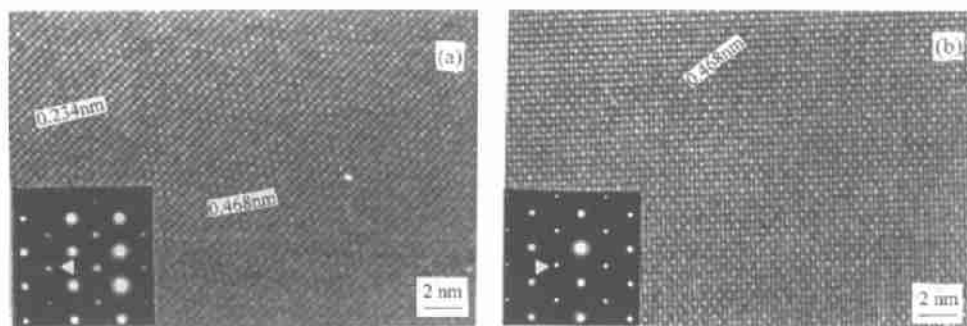


图 2 PMN 的 TEM 选区电子衍射及高分辨晶格像照片

Fig. 2 SAED patterns and lattice images for (a) annealed PMN (b) PMN doped with La^{3+}

如果再进一步延长退火时间, 发现超晶格斑点的强度并没有明显加强, 说明这种 B 位离子形成 1:1 的有序微畴的大小并不能由退火时间来控制, 通过热处理, 只能提高有序微区的多少, 即有序度. 虽然热处理并不能增大有序畴区尺寸, 但是, 可通过改变化学组成来实现^[10,14]. 增大非化学计量比的 1:1 有序微区的一种有效方法, 就是采用 A 位 Pb^{2+} 的施主掺杂, 即将高化合价的阳离子 (如 La^{3+}) 取代 Pb^{2+} 离子. 图 2(b) 为掺入 La^{3+} 离子后的透射电镜照片. 将其与纯 PMN 样品相比, $\langle 110 \rangle$ 方向的选区电子衍射斑点强度以及高分辨像超晶格条纹的亮度、区域范围的大小都明显增加, 说明有序微区的尺寸变大. 同时, 从图 1 X 射线衍射谱中可看到, 加入 La^{3+} 离子后衍射谱中在 $2\theta=19.12^{\circ}$ 出现了 (111) 面的超晶格衍射峰, 并且随着 La 含量的增加, 峰值提高. 其原因是由于 +3 价的 La 离子取代 Pb^{2+} 离子的位置, 形成 La_{Pb} 从而补偿了由于形成 $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:1$ 非化学计量比有序结构所造成的空间电荷的不平衡, 含 La 量上升, 促进了有序结构的形成.

值得注意的是, 当含 La 量达到 0.3 时 (PLMN-3), X 射线衍射谱中出现了焦绿石相的特征峰 $2\theta=29.2^{\circ}$, 原因可认为是由于随着掺入 La^{3+} 量的增加, B 位离子 $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:1$ 的有序范围不断扩大, 造成局部离子过度富集. 根据文献^[15], 存在立方结构的焦绿石相, 其分子式为 $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$, 与钙钛矿相对比, 焦绿石相中 Nb^{5+} 离子含量较高,

Nb/Mg 离子比大于 1. 一般因有序区微小, 而且有序程度较低, 焦绿石相不易出现; 然而当含 La 量为 0.3 时, 因其对空间电荷的补偿作用, 使 $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:1$ 的有序畴区的大小以及有序程度进一步增加, 但 $\text{Pb}_{0.7}\text{La}_{0.3}(\text{Mg}_{1.3/3}\text{Nb}_{1.7/3})\text{O}_3$ 中 Mg/Nb 离子之比并不等于 1:1, 所以要形成 1:1 的有序结构, 必然 Mg^{2+} 离子在有序区中富集, 而在无序区中富集 Nb^{5+} 离子, 从而导致焦绿石相以第二相形式出现.

3.2 介电性能

图 3 显示出纯 PMN 是一种典型的弛豫铁电材料. 将纯 PMN 经退火热处理后, 检测其介电性能, 如图 4(a)(b) 所示, 经退火处理后, 介电峰居里温度略呈宽化现象, 即弥散特性 (DPT) 加强; 同时介电损耗略有增大. 由于介电峰呈高斯分布, Smolenskii 和 Rolov 对于弛豫铁电体, 引入弥散参数 δ , 其计算公式为:

$$\ln \frac{\varepsilon_{r,\max}}{\varepsilon_r} = \frac{(T_r - T_{\max})^2}{2\delta^2} \quad (1)$$

其中 $\varepsilon_{r,\max}$ 是介电峰的最大值; T_{\max} 是介电峰最大值时的温度, ε_r 是 T_r ($T_r > T_{\max}$) 温度下的介电常数. 将介电常数图应用上面的公式进行计算处理后, 作图 4(c), 从图中可看到, 退火热处理明显增加了弥散度. 据上述显微结构分析, 退火有助于有序结构的产生和长大. 由于在无序态基体中形成非化学计量比的 $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:1$ 有序畴区, 造成局部化学组成的相对富集, 化学均匀性下降, 因此, 导致介电峰居里温度的宽化而介电损耗却明显增大.

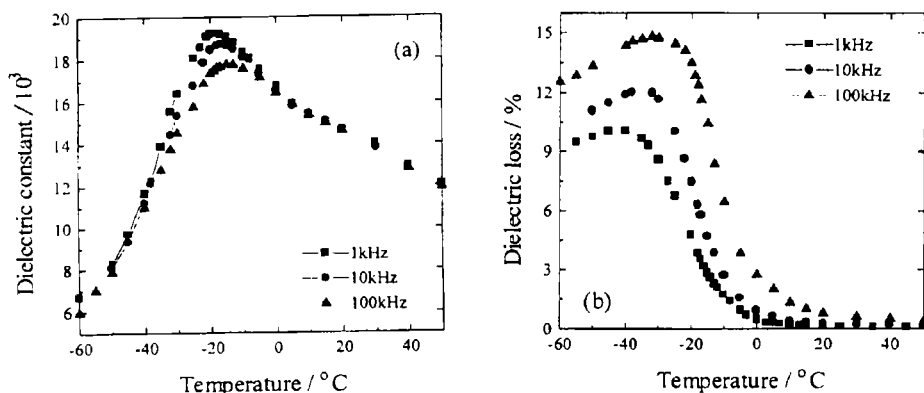


图 3 纯 PMN 的介电常数 (a)、介电损耗 (b) 与温度的关系

Fig. 3 Dielectric constant (a) and dielectric loss (b) vs temperature for PMN

应用同样方法对掺入 La^{3+} 离子的样品进行介电常数测定. 由于 PLMN-3 样品中已出现大量的焦绿石相, 其介电弛豫性能发生改变, 在此仅对 PLMN-1 和 PLMN-2 样品进行介电常数检测, 并依据公式 (1) 进行数学处理, 得到不同掺杂量的弥散度 δ 曲线 (图 5). 从图中可看到, 虽然随 La 含量的增加, 介电常数从纯 PMN 的 20000 左右下降至 PLMN-2 的 4100, 但是, 同时由于样品中有序结构的增多, 加剧了微观化学成分的不均匀性, 导致弥散特性显著增加. 将图 5 与图 4 进行对比可见掺入 La^{3+} 离子对提高弥散度的效果明显大于退火热处理.

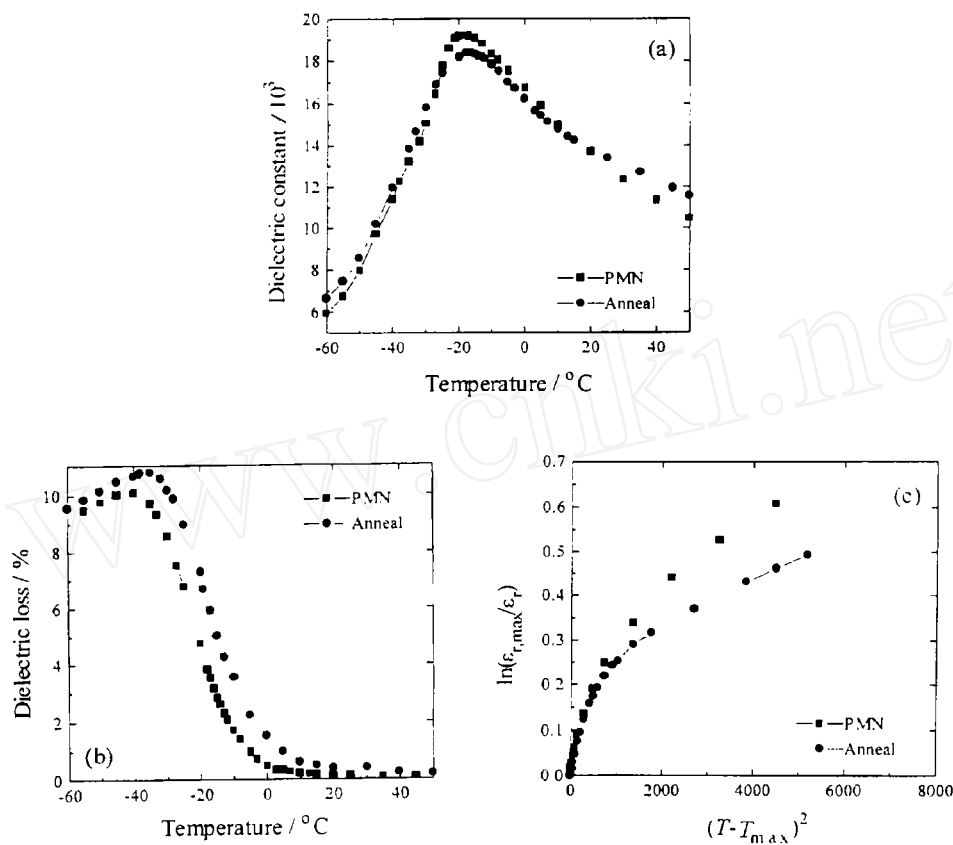


图 4 退火热处理对纯 PMN 介电性能的影响 (a) 介电常数, (b) 介电损耗, (c) 弥散特性

Fig. 4 Effects of heat treatment on (a) dielectric constant, (b) dielectric loss, (c) quadratic temperature dependence of logarithmic dielectric constant of PMN at 1kHz

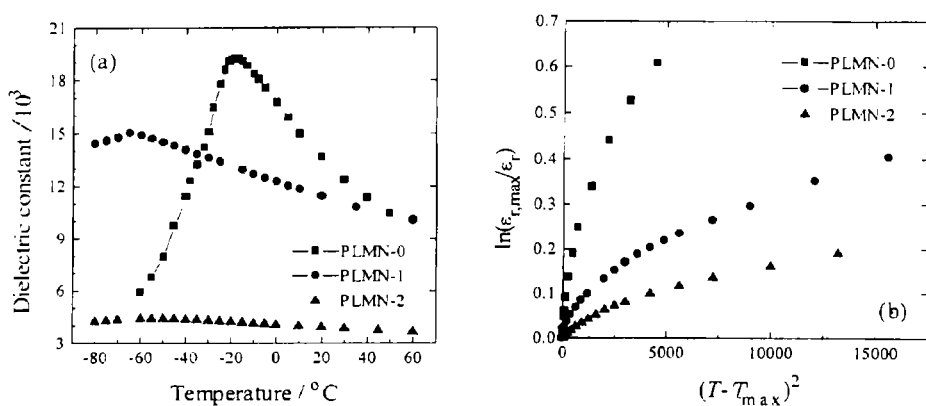


图 5 掺入 La 离子对 PMN 的影响 (a) 介电常数, (b) 弥散特性

Fig. 5 Effects of doping concentration of La on (a) dielectric constant (b) quadratic temperature dependence of logarithmic dielectric constant of PLMN at 1kHz

为了提高 PMN 中有序畴区尺寸, 可经过系统的化学掺杂来实现. 但将通过 La^{3+} 离子掺杂的样品进行退火后, 应用公式 (1) 计算后作图 6(b), 可看到尽管掺 La^{3+} 量的增加, 退火后仍然使样品的弥散度 δ 变大. 由此可见, PMN 中掺入 La^{3+} 离子后, 尽管对形成有序结构起到了电荷补偿作用, 但有序畴区并不是一次形成的, 这是由 PMN 本身结构和化学组成所决定的. 由于有序结构是 $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:1$, 是一种非化学计量比的短程有序, 而纯 PMN 中 $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:2$ (对掺入 La 离子的 PMN, 其 $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+} < 1:1$), 因此有序-无序结构转变必然是以离子扩散形式进行的. 众所周知, 进行离子扩散需要越过一定的势垒, 退火热处理正好提供了这部分能量. 此时进行热处理不仅可提高有序畴区的数量, 而且对增大有序畴区尺寸也有帮助. 随着退火时间延长, 有序微区不断长大, 离子扩散距离增加, 其难度加大, 所以有序微区必然存在一临界尺寸, 此时离子扩散达到平衡, 这就是进一步延长退火时间只能提高有序度, 并不能无限量提高有序畴区尺寸的原因.

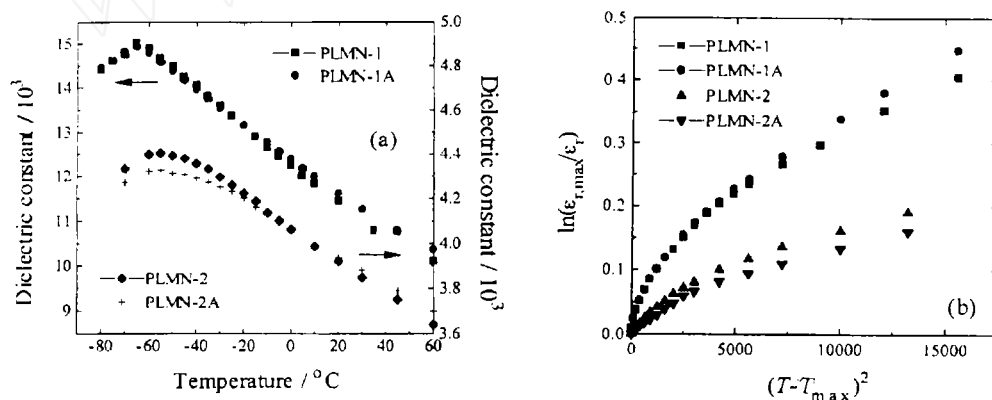


图 6 退火热处理对 PLMN 的影响 (a) 介电常数 (b) 弥散特性

Fig. 6 Effects of heat treatment on (a) dielectric constant, (b) quadratic temperature dependence of logarithmic dielectric constant of PLMN at 1kHz

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. 经过退火热处理及掺入 La^{3+} 离子, 都能提高 PMN 中的有序度.
2. 采用退火热处理并不能控制有序微区的大小, 其尺寸存在一临界值, 对于纯 PMN, 其尺寸约为 5nm. 继续延长退火时间只能增加有序微区在基体无序态中个数. 此方法对提高弥散特性效果不明显.
3. 进行 La^{3+} 离子掺杂, 可直接增大有序微区的尺寸, 弥散特性明显提高. 再经过退火热处理以增加有序微区“浓度”, 弥散度还可进一步提高.
4. 当掺入过多 La^{3+} 离子时, $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:1$ 的有序微区的尺寸急剧增大, 造成局部 Nb^{5+} 离子的过度富集, 出现第二相焦绿石相结构.

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 Smolenskii G A. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1970, 28(supplement): 26-35
- 5 Setter N, Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State University, 1980
- 6 Burns G, Dacol F H. *Ferroelectrics*, 1990, 104: 25-35
- 7 Cross L E. *Ferroelectrics*, 1987, 76: 241-267
- 8 Randall C A, Bhalla A S, Shrout T R. *J. Mater. Res.*, 1990, 5 (4): 829-834
- 9 Chen J, Chan H M, Harmer M P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72 (4): 593-598
- 10 Viehland D, Kim N, Xu Z. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78 (9): 2481-2489
- 11 Bokov A A. *Ferroelectrics*, 1996, 183: 65-73
- 12 Swartz S L, Shrout T R. *Mater. Res. Bull.*, 1982, 17 (10): 1245-1250
- 13 Wu Z L, Gui Z L, Li L T, et al. *J. Appl. Phys.*, 1992, 72 (12): 5822-5826
- 14 Lee K M, Jang H M, Park W J. *J. Mater. Res.*, 1997, 12 (6): 1603-1613
- 15 薛军民. 博士论文. 中国科学院上海硅酸盐所, 1997

Relationship Between Dielectric Relaxation Behavior and B-site Ordering of Lead Magnesium Niobate Ferroelectric Ceramics

LI Xin-Yuan FENG Chu-De LI Cheng-En BAO Jun

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The mechanism of the B-site ordering and disordering in Lead Magnesium Niobate (PMN) was examined by using both heat treatment and La-doped methods. The B-site structural ordering characteristics were exposed by X-ray diffraction (XRD), selected area electron diffraction (SAED) and high-resolution electron microscopy (HREM). The reason of the pyrochlore phase presenting with the La-doped increased was studied. Based on the analysis of dielectric properties, the increase in the degree of diffuse phase transition (DPT) in annealed and La-doped PMN observed was interpreted as the $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}=1:1$ nonstoichiometric short-range ordered domain accompanied with the segregation of the Nb^{5+} in the disordered area. Furthermore, it was demonstrated that the kinetic mechanism of the ordering micro-domain growing was ion diffusion equilibrium by the effects of the heat treatment on DPT properties of the various amounts of La-doped.

Key words relaxor ferroelectrics, order-disorder structure, diffuse phase transition, dielectric relaxation