

系模型的可能性.

(2) 14个Basel天区的恒星计数和多色测光资料支持由4个星族成分(年轻薄盘、老薄盘、厚盘和晕)组成的银河系模型.

致谢 对叶叔华先生的帮助谨致谢意. 本工作为国家自然科学基金(批准号: 19733001)和瑞士国家自然科学基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 Buser R, Rong J X, Karaali S. The new Basel high-latitude field star survey of the Galaxy I. A&A, 1998, 331: 934-948
- 2 容建湘, Buser R. 银河系厚盘星族成分的新研究. 中国科学, A辑, 1999, 29: 1132-1140
- 3 Buser R, Rong J X, Karaali S. The new Basel high-latitude field star survey of the Galaxy II. A&A, 1999, 348: 98-112
- 4 Buser R, Rong J X. High-latitude survey of the Galaxy by homogeneous RGU photometry. Baltic Astronomy, 1995, 4: 1-24
- 5 Buser R, Rong J X. Metallicity structures of the Milky Way. In: Blitz L, Teuben P, eds. Unsolved Problem of Milky Way. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996, 169: 427-429
- 6 Buser R, Rong J X. The structural parameters of the Milky Way. In: Blitz L, Teuben P, eds. Unsolved Problem of the Milky Way. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996, 169: 707-709
- 7 Majewski S R. Galactic structure survey and evolution of the Milky Way. ARA&A, 1993, 31: 575-638
- 8 Morrison H L. Formation of the Galactic Halo. ASP Conf Ser, 1996, 92: 453-465
- 9 Chang R X, Hou J L, Shu C G, et al. Two-component model for the chemical evolution of the Galactic disk. A&A, 1999, 350: 38-48

(1999-10-09 收稿, 2000-02-24 收修改稿)

弛豫型铁电单晶 0.76PMN-0.24PT 的铁电相变特征

许桂生^{①,②} 罗豪甦^① 王评初^① 齐振一^① 殷之文^①

(^①中国科学院无机功能材料开放实验室, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800; ^②湘潭工学院, 湘潭 411201.

Email: gshxu@hotmail.com)

摘要 采用介电、铁电与热释电表征法, 结合电畴结构的实时观察, 对 0.76PMN-0.24PT 单晶的相变特征进行了研究, 发现其铁电性质介于典型弛豫铁电体与正常铁电体之间. 该单晶极化前具有一种处于微畴至典型宏畴之间的过渡型电畴, 其(001)晶片在极化后发生场致相变, 并在其后的升温程序中表现出两个特征温度 T_d 与 T_m . T_d 为电容率随温度下降而开始急剧下降的温度, 对应于零场升温程序中的由电场诱导的典型宏畴-过渡型宏畴的转化; 在 $T_d \sim T_m$ 温区, 晶体持续发生铁电-顺电相变或退极化作用, 以宏畴态存在的铁电相与顺电相共存; 在略高于 T_m 的温度, 晶体转化为宏观顺电相, 铁电相以微畴态存在. 由于场致相变与晶体取向有关, 相对于同成分的单晶来说, 多晶陶瓷在同样的温度-电场历程下显示不出特征温度 T_d .

关键词 弛豫铁电体 单晶 铁电相变 电畴结构 PMNT

现已发现, 具有钙钛矿结构的弛豫型铁电单晶表现出远高于传统 PZT 系陶瓷的压电性能与电致伸缩性能^[1,2], 其中以两个体系的单晶, 即 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMNT) 与 $(1-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$ (PZNT) 单晶尤为引人注目. 它们的压电常量 d_{33} 超过 2 000 pC/N, 机电耦合因数 k_{33} 达到 0.93 ~ 0.95, 从而有可能在医用 B 超、工业无损探伤、声纳与固体微驱

动器等方面获得重要应用. 最近我们利用一种改进的 Bridgman 法生长了完整的 PMNT 单晶, 该单晶的尺寸已达到 $\phi 40 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$, 其 d_{33} 最大达 3 000 pC/N, k_{33} 达 0.93, k_t 达 0.64, 电容率 ϵ 达 5 300, 介电损耗 $\tan\delta < 0.6\%$ ^[3,4]. 这些大尺寸的 PMNT 单晶亦为弛豫铁电体的基础研究提供了有利条件.

PMN 是一种典型的弛豫铁电体, 然而对其铁电相变的实质没有一致的意见. Smolenskii 等人^[5]认为其顺电-铁电相变是“弥散性”相变, 在 T_m 处呈现的宽阔电容率峰是成分与结构不同的微区具有不同的居里温度引起的. Westphal 与 Ye 等人^[6,7]认为 PMN 在 T_m 处并没发生顺电-铁电相变, 因为它在通过 T_m 时, 甚至在远低于 T_m 的温度下(如 4 K), 仍无宏观对称破缺发生, 平均保持立方结构、无自发极化产生, 是光学各向同性体^[8]; 而 HRTEM, TEM 研究表明 PMN 中存在非化学计量的 $\text{Mg}^{2+} : \text{Nb}^{5+} = 1 : 1$ 的纳米级有序微区(有序畴)^[9,10], 不存在宏畴结构. Westphal 与 Ye 等人认为 PMN 的顺电-铁电相变是“模糊不清的”(smeared)^[6,11], 而当电场强度超过阈值电场 E_{th} 时, PMN 可于温度 T_d ($T_d < T_m$) 发生顺电-铁电相变^[7,11,12].

对于 PMNT 陶瓷, 有的学者根据其介电与热释电特征作出了反映其顺电-铁电相变与铁电-铁电相变的低温相图^[13,14]. 他们在 PbTiO_3 含量为 22.5 ~ 25(摩尔分数%)的 PMNT 陶瓷中没有发现极化前后介电峰的变化.

PMN 为典型的弛豫铁电体, PT 为典型的正常铁电体, 而 PMN-PT 固溶体则随成分的变化可发生由典型的弛豫铁电体到正常铁电体的转变. 目前对于此转变历程中的铁电相变特征的研究尚不多, 且由于缺乏成分不同的系列单晶样品, 以它们为对象的研究就更少了. 另一方面, 单晶与陶瓷材料在尺寸与结构上存在巨大差异, 因此有理由提出这样一个有趣的问题: 由 PMNT 陶瓷材料所归纳出来的相变特征是否完全适用于单晶体呢? 本文将就此进行探讨.

1 晶体生长与实验

采用一种改进的 Bridgman 法进行 PMNT 单晶生长. 以 PbO , MgO , Nb_2O_5 及 TiO_2 为原料, 成分设计为 0.76PMN-0.24PT 与 0.65PMN-0.35PT. 由此获得的单晶尺寸已达 $\phi 40 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$, 且晶体完整性很好.

对生长出来的 PMNT 单晶使用粉末 XRD 确定晶体结构; 用 X 射线荧光法测定晶体的化学成分. 用 X 射线单晶定向仪, 结合 XRD 进行单晶定向. 将晶体磨制成光、薄片, 在光学显微镜下进行电畴结构的显微观察; 并通过改变温度或施加直流电场, 实时观察电畴的动态行为. 介电、铁电性能的测试使用厚度为 0.3 ~ 0.5 mm、宽度为 5 ~ 10 mm、宽厚比大于 10 的方片. 样品先镀上厚为 30 nm 的 Cr 层, 再镀上厚为 100 nm 的 Au 层. 极化电场为矫顽场的 3 倍以上, 约为 10 kV/cm. 用 HP4192A 阻抗分析仪测定介电性能, 用 Sawyer-Tower 系统在频率为 1 Hz 的电场下测量 P-E 电滞回线, 利用电荷积分法与微分电流法以 6.8°C/min 的升温速率测定样品的热释电性质.

2 结果

2.1 晶体成分、介电与热释电特征

按化学计量配比所生长的 0.76PMN-0.24PT 单晶样品的 X 射线荧光分析如表 1 所示. 样品 No.1 ~ 4 分别距籽晶 1 ~ 4 cm. 可见实际晶体成分与理论值相差不大, 故本文仍用理论值来称

晶成分。

表1 0.76PMN-0.24PT 单晶的 X 射线荧光分析结果(摩尔分数%)

样品	PbO	MgO	Nb ₂ O ₅	TiO ₂
No. 1	102.10	24.27	25.79	22.05
No. 2	100.74	25.33	25.35	23.23
No. 3	100.74	25.57	25.49	22.71
No. 4	101.28	25.17	25.47	22.61
理论值	100.00	25.33	25.33	24.00

0.76PMN-0.24PT 单晶的介电性能比较特殊, 未极化单晶的介温曲线于 $T_m = 110^\circ\text{C}$ 附近出现唯一的较宽阔的介电峰(图 1(a)), 但已极化单晶的介温曲线呈现明显的双峰: 除了 $T_m = 110^\circ\text{C}$ 附近的介电峰外, 在 $T_d = 80^\circ\text{C}$ 处又多出了一个介电峰, 在此温度, 电容率随温度下降而开始急剧下降(图 1(b)). 对其进行的热释电测试结果(图 2)表明, 该晶体在 T_d 至 T_m 间存在明显的放电现象, 且直至 T_m 以上才停止放电。

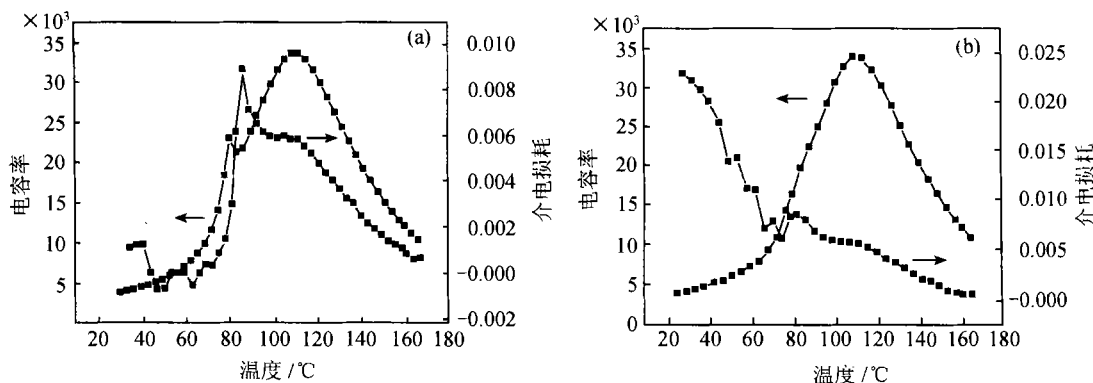


图1 0.76PMN-0.24PT 单晶极化前(a)与极化后(b)的电容率、介电损耗与温度的关系(频率 1 kHz)

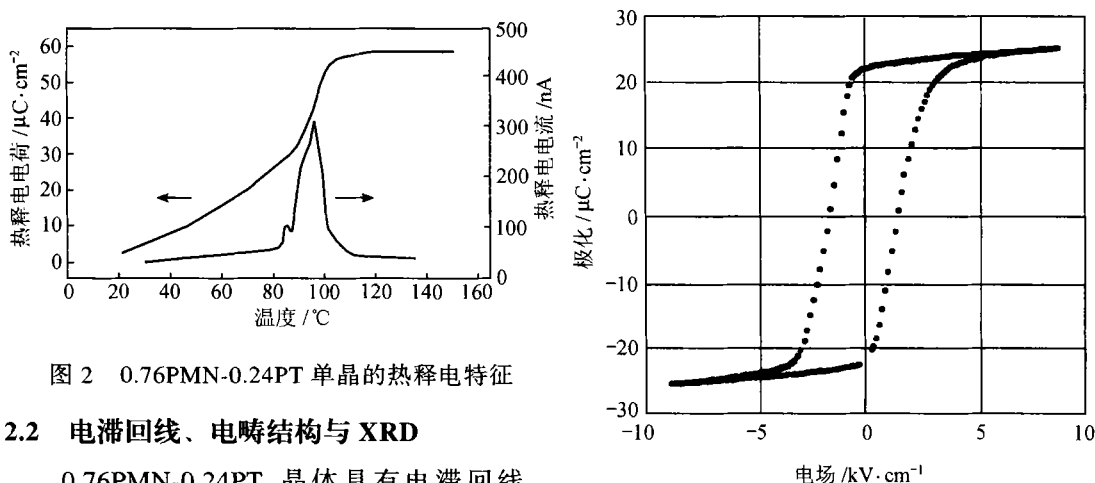


图2 0.76PMN-0.24PT 单晶的热释电特征

2.2 电滞回线、电畴结构与 XRD

0.76PMN-0.24PT 晶体具有电滞回线, 其(001)切型的 $E_c = 1.8 \text{ kV/cm}$, $P_r = 22.5 \mu\text{C/cm}^2$ (图 3). 在光学显微镜下, 可以观察到该晶体在极化前就具有双折射(干涉色)与非 180° 电畴结构(71° 或 109° 电畴). 该电畴结构的形态特征(图 4(a))不同于 0.65PMN-0.35PT 晶体(一

种正常铁电体)的非 180° 电畴(图 5): 在正交偏光镜下, 前者呈现为较细小的、微弯曲状且连续性较差的条带, 而后者则表现为较粗大的、直线状连续条带. 看来, 0.76PMN-0.24PT 中的宏畴(71° 或 109° 电畴)是不规则、不典型的. 对 0.76PMN-0.24PT 的(001)晶片施加直流电场或对其进行极化, 其电畴形态有明显的变化, 条带变粗、变直, 而成为规则的或典型的电畴(图 4(b)).

0.76PMN-0.24PT 单晶的粉末 XRD 分析表明其衍射峰在 2θ 角较大时有细小的分裂现象(图 6), 说明晶体的结构已非立方相, 而转变为 α 角略偏离 90° 的三方相, 这与电畴的观察一致.

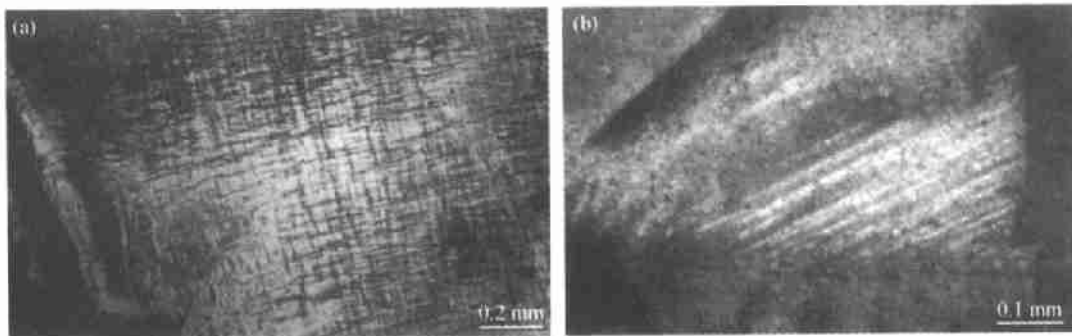


图 4 偏光显微镜下, 0.76PMN-0.24PT 单晶的(001)晶片在极化前(a)与极化后(b)的电畴结构

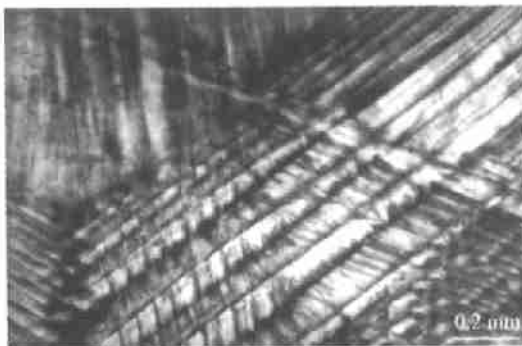


图 5 未极化的 0.65PMN-0.35PT 单晶在偏光显微镜下的电畴结构

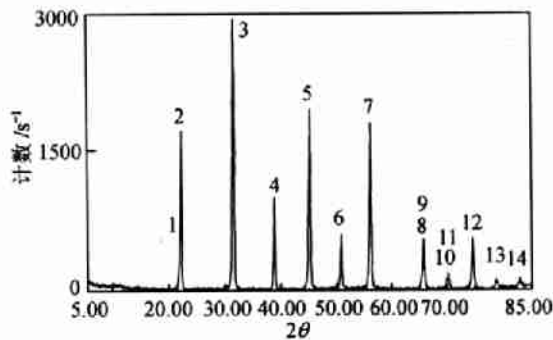


图 6 0.76PMN-0.24PT 单晶粉末的 XRD 谱

3 讨论

3.1 与纯 PMN 晶体的比较

0.76PMN-0.24PT 晶体在极化前后的介电特征与纯 PMN^[7]的情形完全一样, 即极化前于 T_m 出现宽阔的介电峰, 极化后于 T_d 处多出一个尖锐的介电峰. PMN 是一种典型的弛豫铁电体, 因此这种相似性说明 0.76PMN-0.24PT 晶体具有一定的弛豫性. 根据弛豫铁电体的微畴-宏畴转变模型^[15], 可以认为 PMN 的 T_d (213K)代表微畴-宏畴转变温度, 或场致相变温度; 在 $T_m \sim$

T_d 温区, 铁电相以极性微区或微畴形式存在, T_m 代表极性微区大量出现的温度.

然而, 0.76PMN-0.24PT 晶体与纯 PMN 晶体间又存在一些区别. 在热释电特征上, 前者在 $T_d \sim T_m$ 区间内有明显的放电现象, 而后者只在 T_d 温度点出现尖锐的放电峰^[7]. 从 0.76PMN-0.24PT 晶体的电滞回线、双折射、电畴形态与 XRD 来看, 该晶体在室温、未极化条件下在宏观上已属于铁电相, 也即, 顺电-铁电相变在 T_m 附近已自发发生了. 因此, 与纯 PMN 不同, 0.76PMN-0.24PT 晶体已不是一种典型的弛豫铁电体, 而带有某些正常铁电体的性质.

但 0.76PMN-0.24PT 晶体与 0.65PMN-0.35PT 或纯 PT 这些属于正常铁电体的晶体也有区别, 其电容率峰的数量在极化前后发生了变化, 其电畴结构也不如后者规则. 故 0.76PMN-0.24PT 晶体的铁电性质表现出一定的特殊性, 它既不完全同于典型的弛豫铁电体, 也不完全同于典型的正常铁电体.

从演化角度来看, 有理由认为在 PMNT 中, 随着 PT 含量的增加, 可能存在介于微畴、宏畴之间的过渡型电畴状态. 事实上, 0.76PMN-0.24PT 晶体的电畴形态特征表明未极化晶体中的那种不规则电畴就是一种过渡型电畴. 该电畴经极化或电场诱导可转变为形态规则的电畴或典型的宏畴. 偏光显微镜下的实时观察发现上述过渡型电畴在零场升温至稍低于 T_m 时, 先是电畴密度逐渐减少(晶体热膨胀释放部分内应力的结果), 当温度接近 T_m 时, 电畴形态逐渐模糊. 然而, 对已极化晶体的实时观察表明, 在同样的升温程序下, 由电场诱导的宏畴态于 $T_d = 80^\circ\text{C}$ 开始变得模糊, 且随温度升高, 电畴越来越模糊, 并于略高于 T_m 的温度完全消失. 这段电畴模糊化的区域对应于热释电曲线上的放电区间.

据以上事实, 我们认为未极化 0.76PMN-0.24PT 晶体在降温过程中通过 T_m 并冷却至室温时, 其顺电-铁电相变并未彻底完成, 晶体中仍残留着顺电相微区. 晶体极化时, 将发生场致相变. 在随后的升温程序中, 这种诱导的铁电相于 T_d 温度发生逆向相变, 即发生由规则宏畴-不规则电畴的转化. 在 T_d 至略高于 T_m 的温区, 铁电-顺电相变(包括场致相变与自发相变)或退极化作用持续进行, 铁电相与顺电相共存. 此时的铁电相以宽度小、形态不规则、双折率随温度升高而趋小的宏畴态存在, 致使电畴模糊化. 在稍高于 T_m 的温度下, 0.76PMN-0.24PT 晶体宏观上转变为顺电相, 其铁电相只能以微畴或极性微区形式存在, 并可在远高于 T_m 的温度下, 继续保持极性微区的存在形式.

3.2 与同成分陶瓷的比较

成分与 0.76PMN-0.24PT 晶体十分接近的 0.775PMN-0.225PT 与 0.75PMN-0.25PT 陶瓷的介温曲线在极化前后基本无变化, 在热释电曲线上只在 T_m 附近出现一个放电峰^[13,14], T_m 代表顺电-铁电相变温度. 即陶瓷缺乏单晶所具有的场致相变所对应的温度即电容率随温度下降而开始急剧下降的温度 T_d .

PMNT 陶瓷与单晶的上述差异表明 PMNT 的场致相变受到材料结构或晶体取向的影响. 多晶陶瓷中各晶粒随机取向, 与单晶类似, 它们在极化前也应具有宏畴结构. 晶粒的场致相变温度, 即由动态无序的顺电相至有序铁电相的转化温度可能随自发极化方向[111]与极化电场方向之间夹角的大小而变化. 较小的夹角有利于电场克服热扰、稳定自发极化, 从而提高场致相变温度或退极化温度. 故多晶陶瓷的场致相变可能并不是发生于某个共同的温度点, 而是在一个较宽的温区进行的. 另一方面, 在未极化陶瓷中, 大部分是铁电相基体, 顺电相微区只

占小部分,而且部分晶粒还可能因为其自发极化方向与电场方向的夹角过大而根本不发生场致相变,故在极化过程中发生场致相变的量并不多.因此,在零场升温程序中,陶瓷的与场致相变有关的退极化峰是模糊不清的,而不能通过电容率的变化显示出来.

4 结论

0.76PMN-0.24PT 单晶的相变特征介于典型的弛豫铁电体与典型的正常铁电体之间.未极化晶体于 T_m 附近自发地发生铁电相变,形成以铁电相为主,含部分顺电相微区的过渡型电畴.晶体极化后,发生场致相变,使铁电相变得以彻底完成.在随后的零场升温程序中,晶体显示两个特征温度 T_d 与 T_m ,并于 $T_d \sim T_m$ 温区,持续发生退极化作用或铁电-顺电相变.场致相变与晶粒取向有关,与 0.76PMN-0.24PT 晶体同成分的多晶陶瓷显示不出电容率随温度下降而开始急剧下降的温度 T_d .

致谢 本工作为国家自然科学基金重大资助项目(批准号:59995520)及中国科学院与上海市重点资助项目.

参 考 文 献

- 1 Service R E. Shape-changing crystals get shiftier. *Science*, 1997, 275: 1878
- 2 Park S E, Shrout T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *J Appl Phys*, 1997, 82(4): 1804 ~ 1811
- 3 许桂生,罗豪甦,仲维卓,等.新型弛豫铁电单晶体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 的形貌与缺陷结构. *中国科学, E 辑*, 1999, 29(5): 405 ~ 412
- 4 许桂生,罗豪甦,王泽初,等.新型弛豫型铁电单晶 PMNT 的铁电与压电性能. *科学通报*, 1999, 44(20): 2157 ~ 2161
- 5 Smolenskii G A, Isupov V A, Agranovskaya A I, et al. Ferroelectrics with diffuse phase transitions. *Sov Phys, Solid State*, 1961, 2: 284
- 6 Westphal V, Kleemann W, Glinchuk M D. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the "relaxor" ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. *Physical Review Letters*, 1992, 68(6): 847 ~ 850
- 7 Ye Z G, Schmid H. Optical, dielectrical and polarization studies of the electric field-induced phase transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [PMN]. *Ferroelectrics*, 1993, 145: 83 ~ 108
- 8 Schmidt G. Cubically stabilized perovskites. *Ferroelectrics*, 1990, 104: 205 ~ 216
- 9 Husson E, Chubb M, Morell A. Superstructure in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics revealed by high resolution electron microscopy. *Mat Res Bull*, 1988, 23: 357 ~ 361
- 10 Hilton A D, Barber D J, Randall C A, et al. On short range ordering in the perovskite lead magnesium niobate. *J Mater Sci*, 1990, 25: 3461 ~ 3466
- 11 Ye Z G. Relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: properties and present understanding. *Ferroelectrics*, 1996, 184: 193 ~ 208
- 12 Arndt H, Sauerbier F, Schmidt G, et al. Field-induced phase transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ single crystals. *Ferroelectrics*, 1988, 79: 145 ~ 148
- 13 Choi S W, Shrout T R, Jang S J, et al. Dielectric and pyroelectric properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system. *Ferroelectrics*, 1989, 100: 29 ~ 38
- 14 Choi S W, Shrout T R, Jang S J, et al. Morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system. *Materials Letters*, 1989, 8(6-7): 253 ~ 255
- 15 Yao X, Chen Z L, Cross L E. Polarization and depolarization behavior of hot pressed lead lanthanum zirconate titanate ceramics. *J Appl Phys*, 1983, 54(6): 3399 ~ 3403

(2000-01-24 收稿)