

铌酸锶钡铁电陶瓷的介电弛豫行为*

樊慧庆 张良莹 姚 熹

(西安交通大学电子材料与器件研究所 西安 710049)

摘 要

铌酸锶钡 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.25 < x < 0.75$) 陶瓷固溶体是典型的钨青铜结构弛豫型铁电体, 其介电行为与钙钛矿结构弛豫型铁电体的介电行为极为相似, 即射频频介电温谱呈现弥散的居里温区. 通过对 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.4$ 、 0.5 、 0.6) 在 $-170\sim+400^\circ\text{C}$ 的介电温谱进行详细测定, 与其热释电测量结果进行对比, 发现它们在低温区的介电响应存在一个不同于钙钛矿结构弛豫型铁电体的弛豫过程, 高于居里温区的介电响应很好地符合居里-外斯定律. 结合钨青铜结构铁电体存在无公度相的特征, 初步探讨了钨青铜结构弛豫型铁电体中局域极化的产生、增大和凝聚特点.

关 键 词 弛豫型铁电体, 钨青铜结构, 铌酸锶钡陶瓷, 介电弛豫, 无公度相, 局域极化

分 类 号 TN 304

1 引言

弛豫型铁电体, 由于其高的介电常数和由“弥散相变”(Diffuse Phase Transition 简称 DPT) 引起的较低容温变化率, 被认为是多层陶瓷电容器在技术和经济上重要的候选材料; 由于其大的电致伸缩系数, 在未来的“微执行器”和“换能器”研究领域具有很大的潜力, 而它的这些特征又来源于其在微观纳米线度上结构和组成的复杂关系. 因此这一类材料的研究受到理论和应用两方面广泛重视.

钙钛矿结构弛豫型铁电体以 PMN、PLZT 等为代表^[1], Cross 首先将钙钛矿结构弛豫型铁电体的弛豫行为与纳米尺寸极性微区的热扰动 (thermally activated fluctuation) 联系起来, 提出了弛豫型铁电体的超顺电态理论^[2]; 近年来, Viehland 等人进一步对这一类材料的局域极化进行了深入的研究^[3], 将玻璃学中的 Vogel-Fulcher 关系用于钙钛矿结构弛豫型铁电体, 从而建立了弛豫型铁电体局域极化的偶极玻璃模型. 钨青铜结构弛豫型铁电体作为弛豫型铁电体家族中的另一大类, 其微观晶体结构比钙钛矿结构复杂, 因而其宏观行为及局域极化也就与钙钛矿结构弛豫型铁电体不完全相同. 铌酸锶钡 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.25 < x < 0.75$) 固溶体是钨青铜结构弛豫型铁电体, 近年来, 化学成分不同的铌酸锶钡单晶 (通过著名的“Czochralski”技术生长) 的制备及其介电、电光性能研究报道逐渐增多^[4~7], 但是有关铌酸锶钡陶瓷的研究信息相对缺乏.

* 1997-04-28 收到初稿, 1997-05-26 收到修改稿

国家自然科学基金资助项目 (59232042)

本文对钨青铜结构弛豫型铁电陶瓷 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0.4, 0.5, 0.6$, 以下简称: $\text{SBN}(1-x)/x$) 在 $-170\sim+400^\circ\text{C}$ 的介电温谱进行了详细测定, 参照其热释电测量结果, 并与钙钛矿结构弛豫型铁电体进行对比, 分析了它的介电弛豫与居里-外斯行为, 探讨了钨青铜结构弛豫型铁电体中局域极化的产生、增大和聚集过程.

2 实验与结果

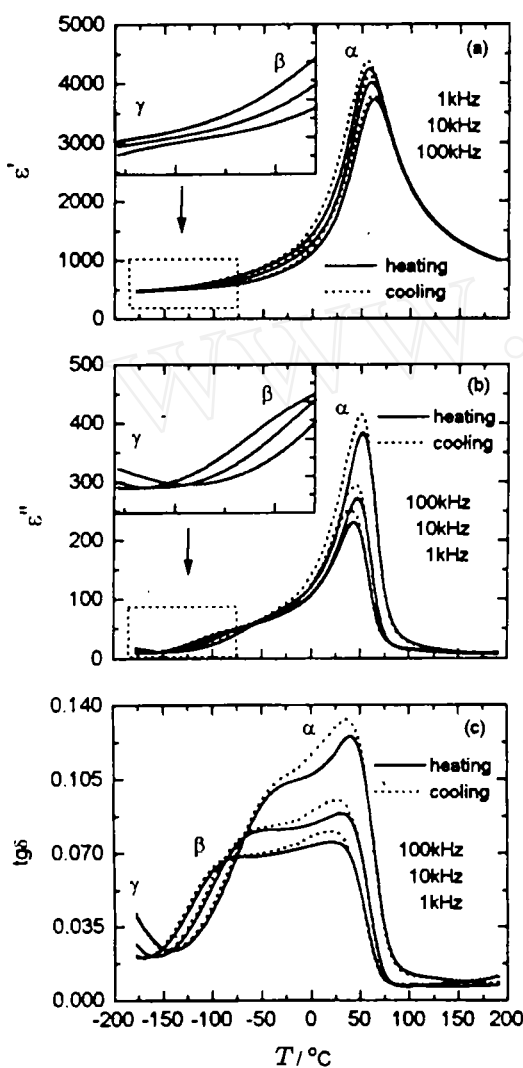


图 1 SBN60/40 升降温过程的介电响应

Fig.1 Frequency dependence of dielectric response as a function of temperature for SBN60/40 upon cooling and heating measurements

(a) Real component; (b) Imaginary component; (c) Phase component

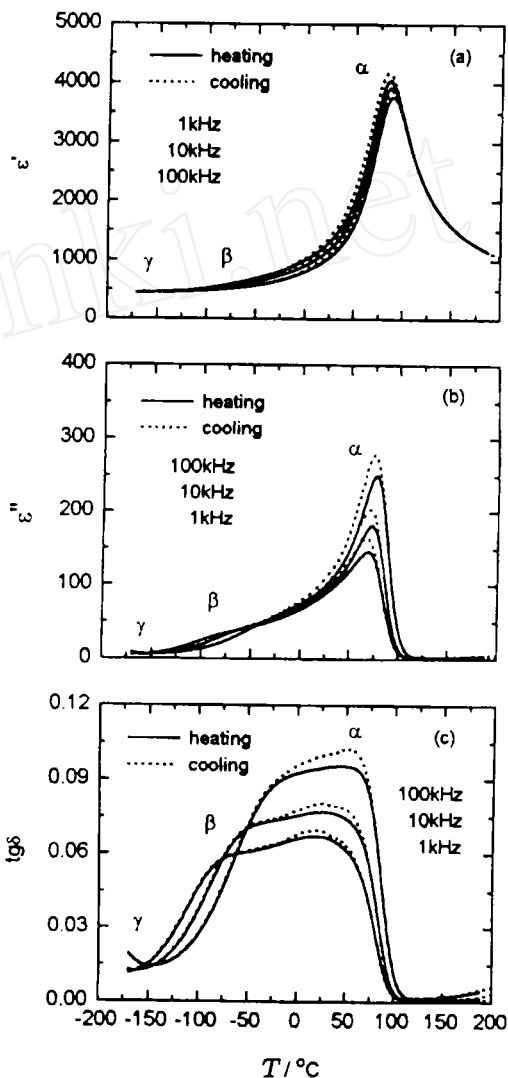


图 2 SBN50/50 升降温过程的介电响应

Fig.2 Frequency dependence of dielectric response as a function of temperature for SBN50/50 upon cooling and heating measurements

(a) Real component; (b) Imaginary component; (c) Phase component

2.1 样品制备

SBN60/40、SBN50/50、SBN40/60 样品是以分析纯级试剂碳酸锶 (SrCO_3)、碳酸钡 (BaCO_3)、氧化铌 (Nb_2O_5) 等为原料, 采用传统电子陶瓷工艺, 在 1460°C 保温 2h 烧结而成; 样品的 X-ray 衍射物相分析表明其为纯的四方钨青铜 (Tungsten Bronze) 结构相. 测试样品采用直流溅射金电极.

2.2 介电与热释电测量

介电特性用 HP4274A LCR 表的高分辨率功能测量, 其精度优于 0.1%. 为了提高测量精度, 测量采用四线制. 为了去除剩余电容等的影响, 在测量前进行了校准. 样品升温到 200°C , 以去除老化和溅射引入电荷等的影响, 然后以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却到 -180°C , 再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 200°C , 循环测量样品在 11 个频率点 (0.1、0.12、0.2、0.4、1、2、4、10、20、40、100kHz) 的电容和介电损耗, 测量中每隔 3s 采样一次. 因此, 在所得第一频率介电行为与温度关系的测量数据中, 相邻两点的温度 $<0.6^\circ\text{C}$. 温度采集用 Pt-100 铂电阻放在样品下电极, 由 HP3455A 数字毫伏表测得, 绝对误差 $<1^\circ\text{C}$, 分辨率优于 0.005°C . 整个实验系统由微型计算机控制. 图 1~3 分别给出 SBN60/40、SBN50/50、SBN40/60 的介电温谱.

高于 200°C 的介电特性用另一高温实验箱, 温度范围可从室温到 500°C , 实验测量过程是先升温到 400°C , 然后以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却到室温进行的.

热释电特性根据 Byer-Roundy 热释电测量方法^[8], 用介电测量相同的实验箱, 将样品升温到 200°C , 外加电场 $E=20\text{kV}/\text{cm}$, 极化 30min, 在外场不去掉的情况下, 迅速冷却至 -170°C , 去掉极化场之后, 将样品两端短接 15min, 以去除表面电荷的影响, 然后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 匀速升温, 用 HP4140B PA 级微电流计, 测得极化状态样品在 $-170\sim+160^\circ\text{C}$ 温度范围的热释电电流, 实验系统也由微型计算机控制, 测量中每隔 10s 采样一次. 图 4 给出 SBN50/50 样品的热释电电流 I_p 以及由它计算所得样品的自发极化 P_s 随温度的变化曲线.

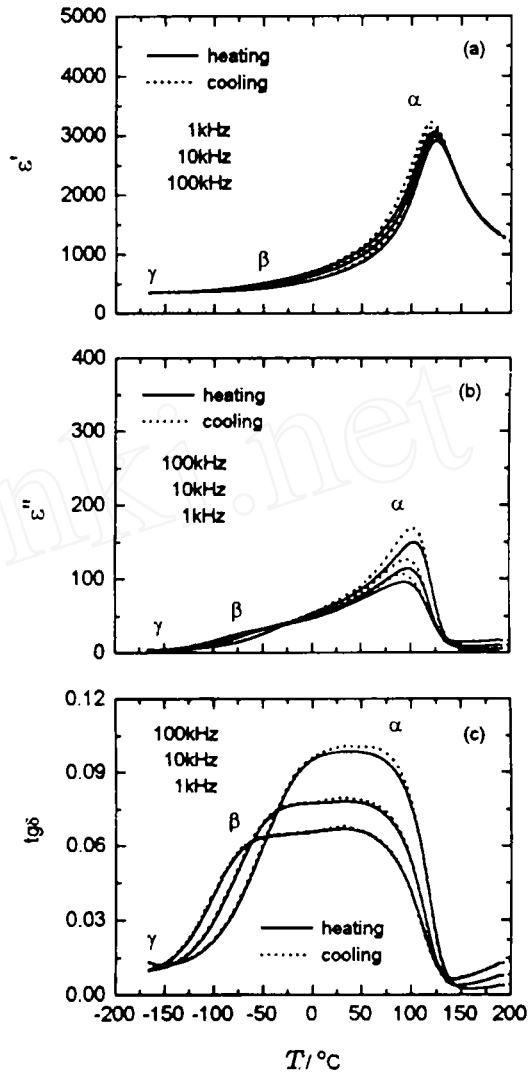


图 3 SBN40/60 升降温过程的介电响应

Fig.3 Frequency dependence of dielectric response as a function of temperature for SBN40/60 upon cooling and heating measurements

(a) Real component; (b) Imaginary component; (c) Phase component

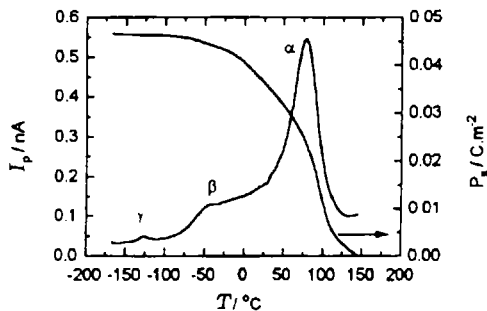


图 4 SBN50/50 的热释电电流和自发极化强度
Fig.4 The pyroelectric current and polarization calculated by back integration of SBN50/50

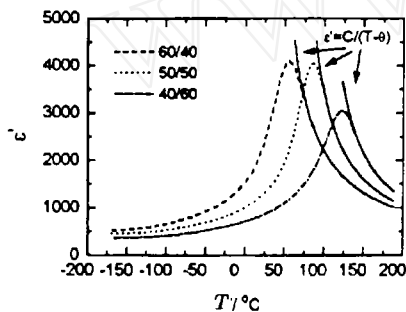


图 5 SBN/60/40、50/50、40/60(1kHz) 的居里-外斯行为

Fig.5 The 1kHz dielectric permittivity as a function of temperature for SBN60/40, 50/50 and 40/60 respectively

The dotted lines are the experimental data and the solid lines are the fitting to Curie-Weiss law

3 分析与讨论

从图 1~3 可看出, 铌酸锶钽的射频介电弛豫响应分为三个温区 α 、 β 、 γ . 图 4 给出 SBN50/50 的热释电电流 I_p 随温度的变化曲线, 可很好地印证这一结果. 在接近低温边的 γ 弛豫过程, 复介电常数的实部 ϵ' 、虚部 ϵ'' 都逐渐不再随频率发生变化, 呈现所谓自发极化的低温凝聚现象. SBN60/40 在 $-170\sim-60^\circ\text{C}$ 、SBN50/50 在 $-170\sim-40^\circ\text{C}$ 、SBN40/60 在 $-170\sim-20^\circ\text{C}$ 都存在一德拜型 (Debye-like) 的 β 弛豫过程, 这一过程升降温介电响应完全重合, 这一弛豫过程可能与钙青铜结构铁电体中无公

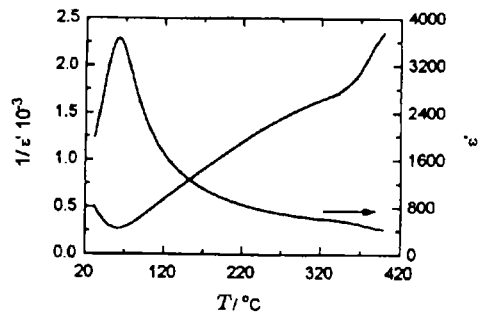


图 6 SBN60/40(100kHz) 高温区的介电常数和倒易介电常数

Fig.6 The 100kHz dielectric permittivity and inverse permittivity for SBN60/40 from 400°C to room temperature

度相-公度相 (incommensurate-commensurate phase transition) 转变相联系^[9]. 接着到居里温度 T_m 以下 α 温区, SBN60/40、SBN50/50、SBN40/60 都具有典型弛豫型铁电体的介电响应特征, 即频率弥散和扩散相变; 但是升降温介电响应不重合, 呈现并不会随测量速率放慢而消失的弱热滞现象 (thermal hysteresis), 这一点也与钙钛矿结构弛豫型铁电体介电响应不同, 而是由于 SBN 高温铁电相中存在无公度相 (incommensurate phase)^[10], 即降温过程中, 无公度相通过锁定 (lock-in) 相变进入铁电相的高温侧. 这同时也预先告诉我们铌酸锶钽在高温区一定存在正常相-无公度相变 (normal-incommensurate transformation), 因此下面对铌酸锶钽在高温区的居里-外斯行为进行了研究.

在居里温度 T_m 以上温区, 对正常铁电体, 低频介电常数与温度满足居里-外斯定律 (Curie-Wiss law): $\varepsilon' = C/(T - \theta)$, 其中 C 是居里常量 (Curie constant), θ 称为居里-外斯温度; 对钙钛矿结构弛豫型铁电体, 通常低频介电常数与温度不满足居里-外斯定律. 图 5 给出 SBN60/40、SBN50/50、SBN40/60 样品 1kHz 的介电常数在 $T_m \sim 200^\circ\text{C}$ 、用居里-外斯定律拟合的结果, 可以看到拟合得很好. 居里常量 C 随 Ba 含量增加而略有所减少, 但数量级保持不变, 为 10^5 ; 并且 θ 与 $T_m(1\text{kHz})$ 及热释电电流的峰值温度 T_d 基本一致, 这一特征又与钙钛矿结构弛豫型铁电体介电响应不同. 图 6 给出 SBN60/40 样品 (100kHz) 在 $30 \sim 400^\circ\text{C}$ 的倒易介电常数 (inverse dielectric ermittivity), 可清楚地看到该样品降温过程中, 在 350°C 附近才开始具备线性特征, 也即随着温度的降低, 居里常数由小逐渐变大, 到 350°C 后就基本保持不变, 这一转变点可能标志着 SBN 在高温区发生的正常相-无公度相转变. 而这一温度又恰好与 Bhalla 等所给的铌酸锶钡出现局域极化微区的温度一致 [4,7].

因为居里常量 C 、居里-外斯温度 θ 的大小与单胞偶极子 p 和偶极相互作用强度 γ 的关系是:

$$C = Np^2/3\varepsilon_0 k, \theta = \gamma C$$

其中, ε_0 是真空介电常数, k 是玻耳兹曼常数, N 是单胞所含原子数. 所以随着温度的降低到 350°C , 无公度相的出现使得单胞偶极子 p 增大, 偶极相互作用强度 γ 减弱, 也就使得铌酸锶钡具备了出现局域极化微区的条件.

综合上述铌酸锶钡在这些温区的介电行为, 可对钨青铜结构弛豫型铁电体中局域极化随温度的变化过程做一初步探讨, 铌酸锶钡钨青铜结构弛豫型铁电陶瓷中的局域极化微区, 在 350°C 伴随着无公度相的出现而出现, 降温过程中, 无公度相同样伴随着极化微区通过锁定 (lock-in) 相变进入铌酸锶钡铁电相的高温侧, 使得弥散相变温区的升降温介电响应不重合, 呈现弱的热滞现象, 随着温度继续下降, 进入铌酸锶钡铁电相的无公度相转变为低温公度相, 铌酸锶钡介电温度响应的热滞也随之逐渐消失, 接着铌酸锶钡铁电相中的局域极化微区表现出一个新的弛豫过程, 即首先是极化微区相互作用逐渐增强, 然后才是极化微区的低温凝聚过程. 由铌酸锶钡弛豫型铁电体中局域极化随温度变化的这一过程, 可看出无公度相对钨青铜结构弛豫型铁电体介电弛豫的重要作用, 这也许就是钨青铜结构弛豫型铁电体局域极化的产生、增大和凝聚过程不同于钙钛矿结构弛豫型铁电体的重要原因.

4 结论

1. 铌酸锶钡铁电陶瓷在弥散相变温区升降温的介电弛豫响应不重合, 呈现并不会随测量速率放慢而消失的弱热滞现象; 在低温区存在一德拜型的弛豫过程; 并且在接近低温边, 复介电常数的实部 ε' 、虚部 ε'' 都不再随频率发生变化, 呈现所谓的低温凝聚现象.

2. 铌酸锶钡弛豫型铁电陶瓷的介电弛豫特征与这一类材料中无公度相的存在, 以及无公度-公度相转变相联系. 无公度相存在的结构特征就预示着钨青铜结构铁电体与钙钛矿结构弛豫型铁电体的介电行为将会有同有异.

参 考 文 献

- 1 Smolenskii G A. *J. Phys. Soc. Japn. Suppl.*, 1970, **28**: 26-37
- 2 Cross L E. *Ferroelectrics*, 1987, **76**: 241-267
- 3 Viehland D, Jang S J, Cross L E, *et al. J. Appl. Phys.*, 1991, **69** (9): 6595-6602
- 4 Bhalla A S, Guo R, Cross L E, *et al. Phys. Rev. B.*, 1987, **36** (4): 2030-2035
- 5 张沛霖, 钟维烈, 赵焕绥等. 科学通报, 1990, **35** (11): 814-816
- 6 谢 沧, 张日理, 周树萍. 中山大学学报(自然科学版), 1995, **34** (1): 46-51
- 7 Bhalla A S, Guo R, Cross L E, *et al. J. Appl. Phys.*, 1992, **71** (11): 5591-5595
- 8 Byer R L, Roundy C B. *Ferroelectrics*, 1972, **3**: 333-338
- 9 Bursill L A, Lin P J. *Philos. Mag. B*, 1986, **54** (2): 157-170
- 10 Viehland D, Wu Z, Huang W H. *Philos. Mag. A*, 1995, **71** (2): 205-217

Dielectric Relaxation Behavior of Strontium Barium Niobate Ferroelectric Ceramics

FAN Hui-Qing ZHANG Liang-Ying YAO Xi

(Electronic Materials Research Laboratory Xi'an Jiaotong University Xi'an 710049 China)

Abstract

The complex dielectric response of tungsten bronze $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ [SBN(1- x)/ x , $x=0.40$, 0.50 and 0.60] relaxor ferroelectric ceramics was carefully studied as a function of temperature between -180°C and 450°C . Three distinct relaxation features were observed in all the compositions. The thermal hysteresis of dielectric maximum was considered to be associated with "lock in" of the incommensurate phase. It was confirmed by investigation of the Curie-Weiss behavior at a higher temperature range. These results were also discussed in terms of the polarization fluctuation of polar microregions briefly.

Key words relaxor ferroelectrics, tungsten bronze, strontium barium niobate, dielectric relaxation, incommensurate phase, polar microregion