

直流偏压对PMZNT弛豫铁电陶瓷介电性能的影响*

张 勇 桂 红 桂治轮 李龙土

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘 要

对PMN-PZN-PT系弛豫铁电陶瓷的直流偏压特性进行了研究,直流偏压使介电常数的最大值 ϵ_{\max} 下降,介电常数最大值对应的温度 T_{\max} 升高,频率色散受到压抑,同时使介温曲线变得平坦.应用冻结偶极子、慢偶极子的概念,对实验结果进行了分析.

关 键 词 直流偏压, 铌镁酸铅-铌锌酸铅, 冻结偶极子, 慢偶极子

分 类 号 TN 304

1 引言

铅系弛豫铁电陶瓷,由于具有很高的介电常数、相对低的烧结温度和较低的容温变化率,使其有可能作为新一代多层陶瓷电容器(MLC)技术上和经济上兼优的主流材料而得到广泛研究,国内外铅基MLC已进入批量生产和应用的阶段^[1].MLC总是在一定的偏场下使用,在实际生产和使用过程中,都有改善其偏压下可靠性的强烈要求,因而开展铅系弛豫铁电陶瓷在直流偏压下的可靠性、稳定性的研究,对于进一步推动其实用化有重要的意义.

随着多层陶瓷电容器的高比容、小型化发展趋势的要求,必须尽量减小介质层的厚度.目前,商业上用的MLC的介质层的厚度一般在 $10\sim 20\mu\text{m}$ 之间,预计今后几年内,介质层的厚度将有可能下降到 $5\mu\text{m}$ 以下.随着MLC中介质层的变薄,陶瓷介质所承受的场强也就逐渐增大,这样即使介质层做得非常完整,无任何气孔、裂缝及分层现象,仍会带来介电饱和的问题,即介电常数随着所加直流外场的增大而迅速下降.对于典型正常铁电体钛酸钡介质,在直流偏压场为 $2\text{V}/\mu\text{m}$ 的情况下,介电常数的下降可高达50%^[2].探明这种介电饱和的机理,对于新型介质材料的开发有很重要的意义.本文旨在通过对掺杂的PMZNT弛豫铁电陶瓷直流偏压下介电特性的测试、分析,初步探讨直流偏压对弛豫铁电陶瓷介电性能的影响机制.

2 实验

试样采用0805、1206型MLC样品.样品主成分为PMN-PZN-PT三元固溶体系,以MgO、MnO₂掺杂改性.样品制备过程详见文献[3],MLC中介质层厚度为 $20\pm 3\mu\text{m}$.

采用HP4192阻频分析仪、Delta2300自动控温箱及微机自动控制系统进行介电性能的测量.对12个频率、10个偏压值下的介电温度特性进行了测定.12个频率分别为0.1、

* 1997-03-31收到初稿,1997-05-14收到修改稿

ISSN 1000 - 324X
CODEN WCXUET

无机材料学报

JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS

第 13 卷 第 2 期

Vol. 13 No. 2

1 9 9 8

中国科学院上海硅酸盐所主办
科学出版社出版

的特征. 为了进一步研究直流偏压场对弛豫铁电介质的影响, 我们应用自旋玻璃系统中的描述磁弛豫特征的 Vogel-Fulcher 公式:

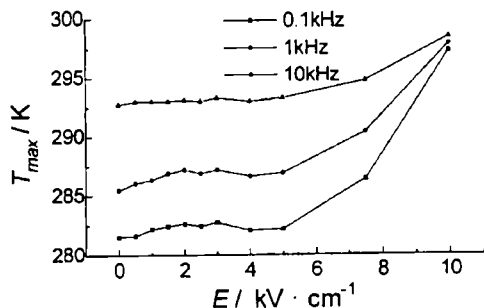


图 2 介电常数最大值对应的温度 T_{\max} 与直流偏压场强 E 的关系

Fig.2 Temperature of permittivity maximum (T_{\max}) as a function of bias level (E)

$$f = f_0 \exp \left[\frac{-E_a}{k(T_{\max} - T_f)} \right] \quad (1)$$

式中 E_a 为激活能; k 为波尔兹曼常数; f_0 为 Debye 频率.

对实验中获得各个偏压场下的 12 对 (f, T_{\max}) 进行拟合, 拟合过程中, 假定 Debye 频率在各个偏压场下均为一定值. 得到相应偏压场下的激活能 E_a 、静态冻结温度 T_f , 如图 3(a)、(b) 所示. 激活能 E_a 的物理意义, 相当于极性微区中偶极子在改变取向时所需克服的能量, 其量级应与 $k \cdot T$ 相当, T_f 作为极性微区被冻结的温度, 即相当于 $f \rightarrow 0$ 时的 T_{\max} 的值.

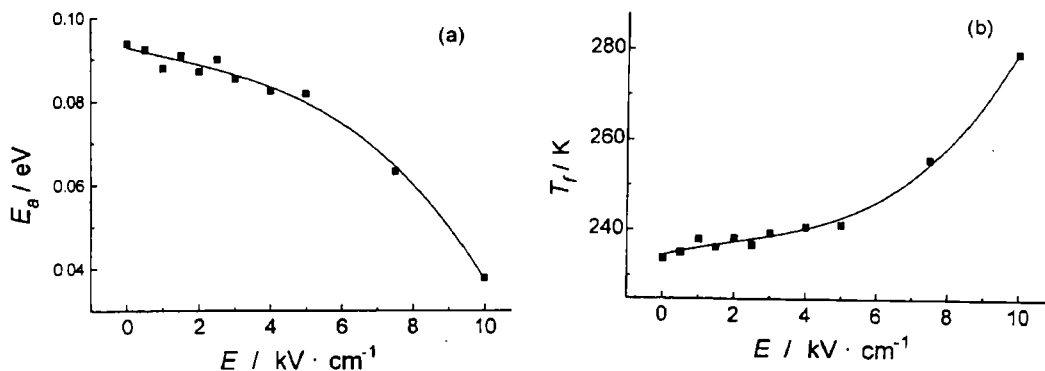


图 3 激活能 E_a 和静态冻结温度 T_f 与直流偏压场强 E 的关系

Fig.3 Activation energy (E_a) and Freezing temperature (T_f) as a function of bias level (E)

(a) $E_a \sim E$ (b) $T_f \sim E$

从图中可以看出, 大的偏压场导致了 E_a 的迅速下降及 T_f 的上升, 静态冻结温度 T_f 的上升, 表明极性微区被冻结的温度的升高.

桂红^[6,7]利用 Monte Carlo 方法模拟了复合钙钛矿弛豫铁电体中极性微区翻转的动态过程, 引入了冻结偶极子和慢偶极子的概念, 认为随温度降低, 冻结偶极子出现的温度为 T_f , 相应于自旋玻璃系统中的静态冻结温度. 而慢偶极子出现于更高的温度下. 随着温度的降低或施加外场时, 偶极子翻转的频率降低, 当其中有的偶极子的频率跟不上外场时, 成为慢偶极子, 导致系统的电极化率 χ 偏离热平衡状态, 完全达到热平衡态的偶极子系统的极化率 $\chi_{eq} = 1/T$, 从中扣除慢偶极子的影响, 同时假设其它偶极子有足够高的翻转频率以满足平衡态的规律, 用下式计算系统的极化率:

$$C\chi = (1 - P)/T \quad (2)$$

其中 C 为与温度无关的常系数, P 为系统中慢偶极子所占分数.

慢偶极子的出现使介电常数降低, 而仍然处于热平衡态的偶极子的翻转, 使介电常数随温度降低而升高, 两者作用的结果, 使介电常数出现最大值 ϵ_{\max} . 从图 3(b) 中可以看出, 随着所加直流电场的逐渐增大, T_f 逐渐增大, 因而慢偶极子出现的温度也逐渐升高, 出现介电响应最大值的温度 T_{\max} 也逐渐移向高温.

3.2 直流偏压对 ϵ_{\max} 的影响

图 4 示出了 ϵ_{\max} 与所加直流偏压场的关系. 从图中可以看出, 在较低的偏压场下 ϵ_{\max} 稍有上升, 而后下降, 随后在大的偏压下经历一个快速下降的阶段.

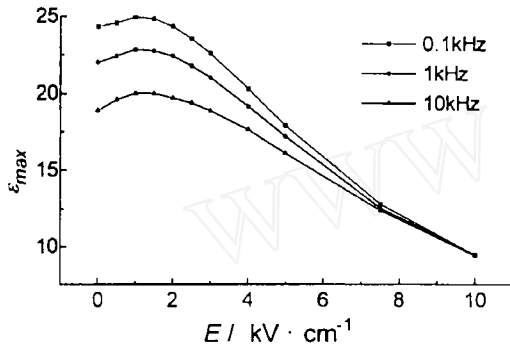


图 4 介电常数最大值 ϵ_{\max} 与直流偏压场强 E 的关系

Fig.4 Dielectric constant maximum (ϵ_{\max}) as a function of bias level (E)

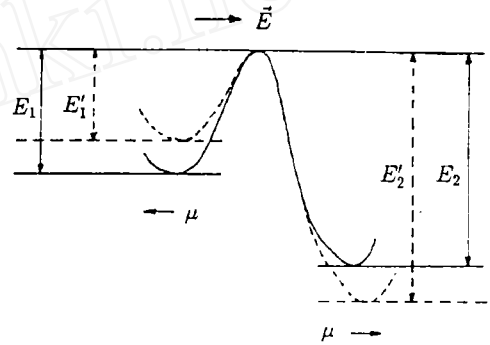


图 5 偶极子翻转受偏压作用的示意图

Fig.5 Schematic representation of dipole flipping influenced by bias

我们认为: 外加直流偏压对弛豫铁电体的作用机制, 在于改变各偶极子翻转所需克服的势垒高度, 从而改变相应的弛豫时间. 如图 5 所示, 在较小的偏压下, 与偏压方向相反的偶极子进行跃迁所需克服的势垒减小 ($E'_1 < E_1$), 因而获得更大的跃迁几率, 而同时, 与偏压方向相同的偶极子, 仍有一定几率跃迁到相反方向, 这两个过程共同作用的结果, 使介电常数最大值 ϵ_{\max} 的值有所增加; 但随着偏压的加大, 与偏压方向相同的偶极子所处的势阱越来越深 ($E'_2 < E_2$), 要翻转这一势阱进行转向极化的几率越小, 于是越来越多的偶极子被“冻结”在偏压方向, 逐渐退出转向极化的过程, 因而导致介电常数最大值 ϵ_{\max} 的大幅降低.

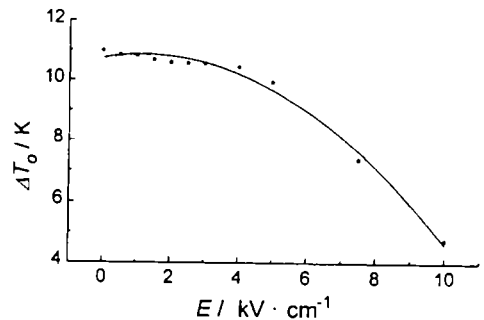


图 6 频率色散度参数 ΔT_0 与直流偏压场强 E 的关系

Fig.6 Frequency dispersion parameter (ΔT_0) as a function of bias level (E)

3.3 直流偏压对频率色散的影响

图 6 示出了频率色散度参数 ΔT_0 (ΔT_0 为 10kHz 和 100Hz 频率下介电常数最大值对应的温度差) 与直流偏压场的关系曲线. 从图中可以看出, 随着直流偏压场强的增大, ΔT_0 逐渐减小, 表明弛豫特征中的频率色散受到压抑.

在决定极性微区相互作用的各种参数中, 有序微区的尺度是关键因素. 大尺度的偶极子只能在低频下翻转, 随着测量频率的增大, 这些偶极子变为慢偶极子, 进而导致频率色散现象, 当施加直流偏场时, 越来越多的偶极子被定向, 尺度的影响相对减弱, 因而频率色散也就减弱. 当外加直流偏压增大到一定程度, 弛豫体中的、由结构不均匀性导致的极性微区, 将熔合成类似于正常铁电体中的宏观畴结构, 因而弛豫特征逐渐消失.

4 结论

测定了不同直流偏压、不同频率下的介温关系, 结果表明: 直流偏压使介电响应最大值出现的温度 T_{\max} 增大, 介电响应最大值 ϵ_{\max} 降低, 同时使频率色散受到压抑, 介温关系曲线愈加平坦.

参 考 文 献

- 1 李龙土. 硅酸盐学报, 1992, 20 (5): 476-483
- 2 Kanai H, Furukawa O, Abe H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77 (10): 2620-2624
- 3 Gui Zhilun, et al. *Advanced Structural Materials*, Elsevier Science Publisher, 1991, 463-468
- 4 Viehland D, Jang S J, Cross L E, et al. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68: 2916-2921
- 5 Viehland D, Wuttig M, Cross L E. *Ferroelectrics*, 1991, 120: 71-77
- 6 桂 红, 张孝文, 顾秉林. 中国科学 E 辑, 1997, 27 (2): 134-141
- 7 Gui Hong, Zhang Xiaowen, Gu Binglin. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 2353-2355

Effects of DC Bias on the Dielectric Properties of PMZNT Relaxor Ferroelectrics

ZHANG Yong GUI Hong GUI Zhi-Lun LI Long-Tu

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University Beijing 100084 China)

Abstract

The DC bias field dependence characteristics of the PMN-PZN-PT relaxor ferroelectric ceramics were investigated. The experiments revealed that the DC bias field reduces the dielectric constant, increases the temperature of dielectric maximum, and suppresses the frequency dispersion. Based on the concept of "frozen dipole" and "slow dipole", These results were discussed.

Key words DC bias, lead magnesium zinc niobate ceramics, frozen dipole, slow dipole