

$(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 陶瓷的弛豫铁电性能*

宋学平 张永光 罗晓婧 徐玲芳 曹万强 杨昌平†

(湖北大学物理学与电子技术学院, 铁电电压陶瓷与器件湖北省重点实验室, 武汉 430062)

(2008 年 9 月 25 日收到, 2008 年 12 月 11 日收到修改稿)

通过对 $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 陶瓷的相组成、晶体结构和介电性能的研究发现, 该陶瓷为单一的钙钛矿结构相. 当 x 含量较小 ($x < 0.1$) 时为正交相结构, $x \geq 0.1$ 时转变为四方相结构. 随着 SrTiO_3 掺杂量的增加, 样品的致密度增加, 样品由正常铁电相逐渐向弥散铁电相转变, 且相变温度明显下降, 其相变峰的半高宽 D 和临界指数 γ 随 x 的增加而增加. 样品损耗 ϵ'' (复介电常数虚部) 随温度 T 的变化表明低温时弛豫极化损耗起主要作用, 高温时漏导损耗起主要作用. 同时介电常数实部 ϵ' 随频率的变化显示 $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 弛豫为德拜弛豫.

关键词: 弛豫铁电体, $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 铁电陶瓷, SrTiO_3 掺杂, 相变温度

PACC: 7740, 7870

1. 引言

介电常数是电介质微观极化状态的宏观体现, 介电谱 (通常指介电常数随温度和频率的变化关系) 揭示了电介质内部微观极化状态对外界扰动的响应. 通过研究介电谱可以了解电介质内部极化状态的变化情况, 进而得到关于电介质微观结构方面的信息. 这无论对于电介质的理论研究或者实际应用都具有重要意义^[1]. 弛豫铁电体是一类特殊的铁电体, 其介电行为的两个基本特征分别是弥散相变 (DPT) 和频率色散现象^[2]. 对于铅基弛豫铁电体人们已进行了长时间的研究并提出了多种理论^[2-8]. 基于环保的需求, 现已转向无铅弛豫铁电体的研究. $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) 基无铅弛豫铁电体由于其较高的居里点和优异的介电性能越来越受到研究人员重视. KNN 掺入适量 ABO_3 型钙钛矿化合物后会由正常铁电体向弛豫铁电体转变^[9]. 本文主要研究 SrTiO_3 掺杂对 KNN 陶瓷从正常铁电体到弛豫铁电体转变的影响, 并用 X 射线衍射谱、扫描电子显微镜、介电频谱和温谱对其结构和电性能进行了表征和测量.

2. 实验方法

采用传统固相反应法制备 $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$) 陶瓷样品, 原料为 Na_2CO_3 (99.8%), K_2CO_3 (99.0%), Nb_2O_5 (99.5%), SrCO_3 (99.0%), TiO_2 (99.0%). 按 $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.13$ 和 0.15 配料. 粉料以无水乙醇为分散剂球磨 2 h, 于研钵中反复研磨, 研磨后的粉料加入坩锅中, 压实, 预烧 2 h, 温度为 900°C . 预烧粉再经充分研磨后, 64 MPa 下压成直径 10 mm , 厚度 1 mm 的圆片. 随 SrTiO_3 含量的增加, 样品烧结温度从 1100°C 增加到 1180°C , 时间为 2 h. 烧结后的样品用 X 射线衍射 (XRD) 仪 (日本理学 D/Max-3C, $\text{Cu K}\alpha$ 发射源, $\omega = 2^\circ/\text{min}$) 对相结构进行了分析. 用 WK6420 精密阻抗分析仪进行了介电常数的温谱和频谱的测试. 用场发射扫描电镜 (S-4800) 分析了样品的表面形貌.

3. 结果与讨论

室温下 KNN 为正交铁电相结构, SrTiO_3 为立方钙钛矿结构, 两者混合, 晶体结构出现一些新的特点. 图 1 为 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 样品室温下的粉末

* 国家自然科学基金 (批准号: 30774040, 1091112005) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cpyang@hubu.edu.cn

XRD 谱.从图 1 可以看出所有组分的 KNN-ST 陶瓷都显示单一的钙钛矿结构,表明 Sr^{2+} 和 Ti^{4+} 已完全进入 KNN 中的晶格位置.当 $x \leq 0.05$ 时,样品显示正交相结构,特征峰为(202)和(020),表明 Sr^{2+} 和 Ti^{4+} 已经分别进入 KNN 晶格形成固溶体.当 x 增大到 0.1 时,特征峰(202)和(020)重合为一个峰,这是四方相结构的特征,说明样品为四方相结构相,这与下文所述样品的介电温谱所显示出来的特征相符合.即温度从室温以上降低时,0.9KNN-0.1ST 由立方顺电相向四方铁电相转变,表明样品在室温为四方相结构.对 $x \leq 0.05$ 的样品而言,在降温过程中先由高温立方顺电相转变为四方铁电相,当温度继续从室温降低时四方铁电相将会向正交铁电相转变,表明样品在室温下为正交铁电相结构.图 2 分别为

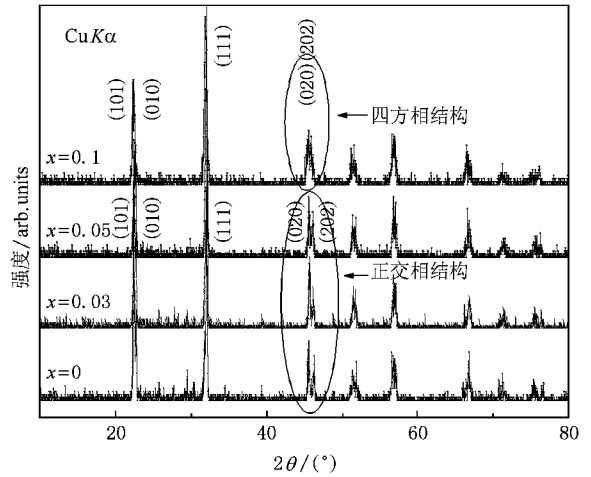
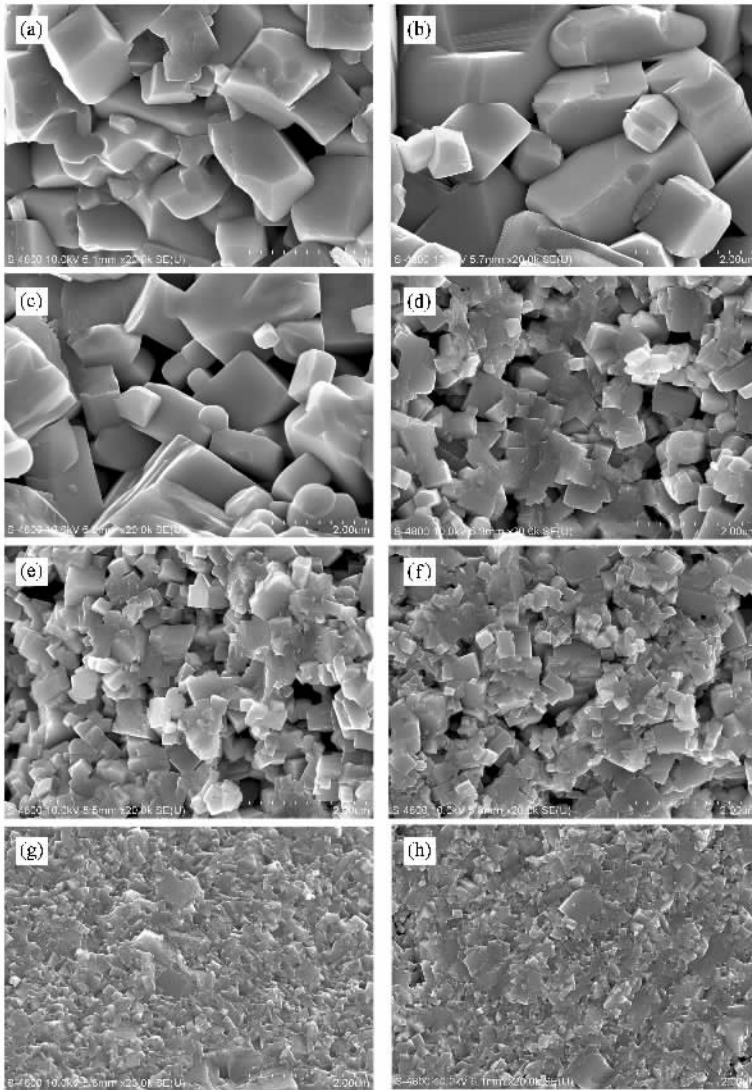


图 1 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 陶瓷样品的 XRD 图



$(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 横断面形貌结构图

图 2 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 横断面扫描电镜图 (a) $x=0$ (b) $x=0.01$ (c) $x=0.03$ (d) $x=0.05$ (e) $x=0.07$ (f) $x=0.1$ (g) $x=0.13$ (h) $x=0.15$

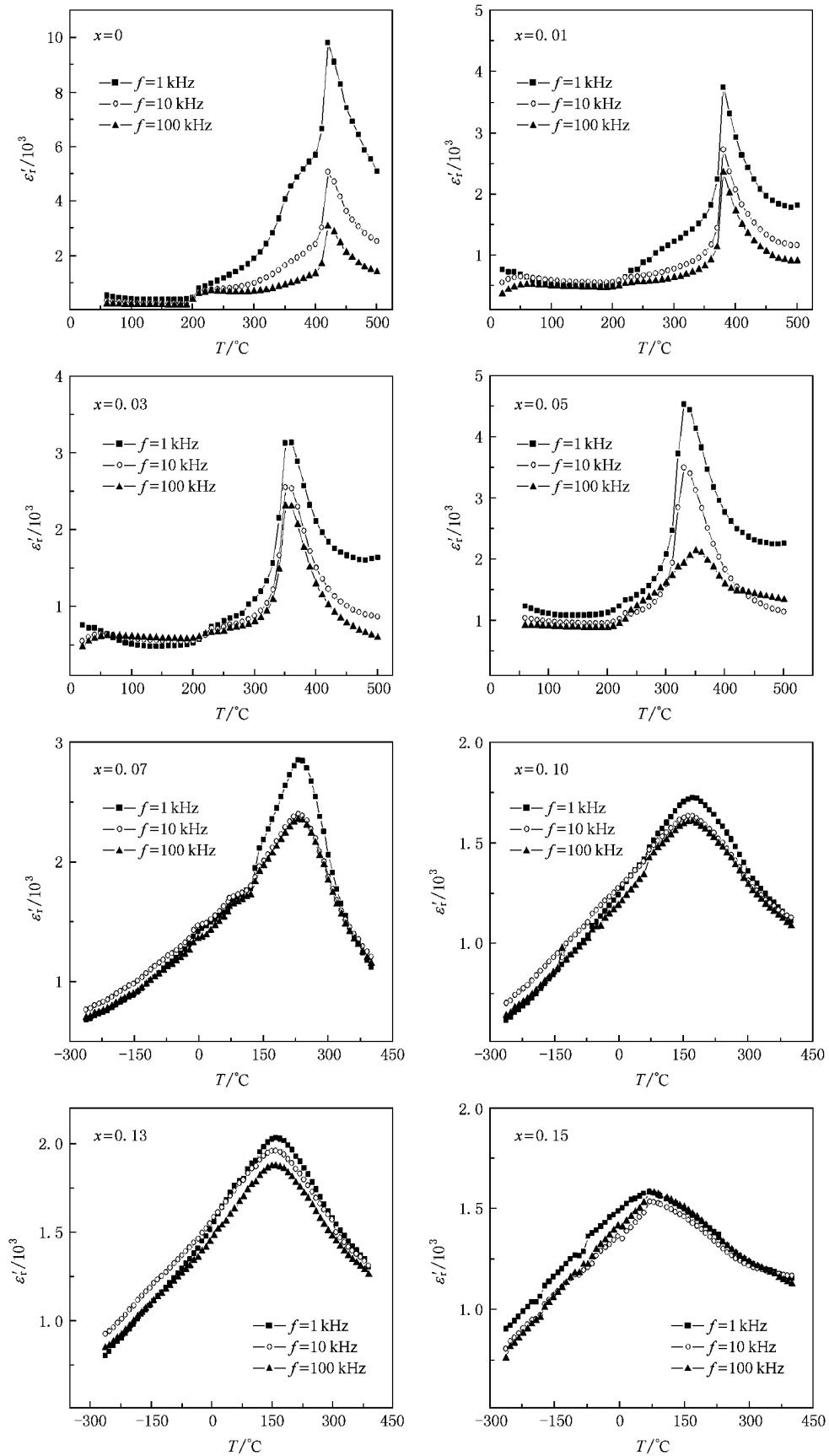


图3 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 的介电常数 ϵ'_t 随温度 T 的变化(频率分别为 1, 10 和 100 kHz)

样品的横断面在场发射扫描电镜下的表面形貌图, 其放大倍数为 20000 倍. 未掺杂时 KNN 陶瓷的晶粒大小为 1—2 μm , 随着 SrTiO_3 的掺入, 陶瓷的晶粒逐渐变小. $x = 0.01$ 时为 1—1.5 μm , $x = 0.03$ 时为 0.3—1 μm , $x = 0.05$ 时为 0—0.5 μm , 直到 $x = 0.15$ 时为 0—0.05 μm . 说明 SrTiO_3 的掺入对 KNN 陶瓷有致密化的作用, 这是由于 SrTiO_3 的掺入使得陶瓷晶粒变小, 晶粒越小, 晶粒之间的间隙也越小.

图 3 为不同 SrTiO_3 含量 ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.13$ 和 0.15) 的 KNN 样品在测量频率分别为 1, 10 和 100 kHz 时, 介电常数 ϵ'_r 随温度 T 的变化, 即介电温谱. 未掺杂 KNN 陶瓷 ($x = 0$) 的 ϵ'_r 在 $T_1 = 420^\circ\text{C}$ 时出现极大值, 而在 $T_2 = 200^\circ\text{C}$ 表现为台阶式的变化, 分别对应于 KNN 陶瓷的立方相向四方相的转变温度 (即居里温度 T_C) 和四方相向正交相的转变温度 T_{O-T} , 这与文献 [10] 的结果一致. 对于 $x > 0$ 的掺杂样品, ϵ'_r-T 曲线中都只存在一个极大值, 对应的温度为居里温度 T_C , 但与未掺杂的 KNN 样品相比, T_C 都有所降低, 且随着 x 增大, T_C 越来越低. 图 4 为 10 kHz 时不同 SrTiO_3 含量 KNN 的介电温谱. 对于 $x = 0$ 的样品, ϵ'_r-T 曲线在 420°C 处呈现一个尖锐的峰, 且图 3 显示 ϵ'_r 峰值随测试频率 f 增大而变小, 峰值温度不随 f 变化而变化, 这是典型的铁电相变特征 [1]. 随着 SrTiO_3 的掺入, KNN 的相变峰逐渐变宽, 说明样品由原来正常的铁电相向弥散铁电相转变, 且 x 越大, 相变峰宽化的迹象越明显. 对于弥散铁电相变, 可以用相变峰的半高宽 FWHM (full-width of half-maximum) 用 D 表

示) 来描述其弥散度, D 值越大说明弥散度越大. 通过计算得到相应的半高宽 D 为 $D_{x=0.00} = 30^\circ\text{C}$, $D_{x=0.01} = 35^\circ\text{C}$, $D_{x=0.03} = 50^\circ\text{C}$, $D_{x=0.05} = 60^\circ\text{C}$, $D_{x=0.07} = 100^\circ\text{C}$, $D_{x=0.10} = 260^\circ\text{C}$, $D_{x=0.13} = 330^\circ\text{C}$, $D_{x=0.15} = 400^\circ\text{C}$. 图 5 给出了居里温度 T_C 及半高宽 D 随 x 的变化关系曲线. 随 x 的增大, T_C 近似线性减小, 且相变峰的半高宽 D 近似线性增加. 这说明 SrTiO_3 的掺入使得 KNN 陶瓷由原来正常的铁电相转变为弥散铁电相, 且随 SrTiO_3 掺入量增加, KNN 陶瓷的弥散度增大, 这符合弛豫铁电体的特征, 但是弛豫铁电体的另一特征即相变峰随着测试频率的增大向高温方向移动却没有观测到, 这可能是测试过程中, 测试设备降温速率不稳定所致. 除相变峰半峰宽 D 之外, 也可以用另外一个参量即临界指数 γ 来描述弥散相变, γ 由下式确定:

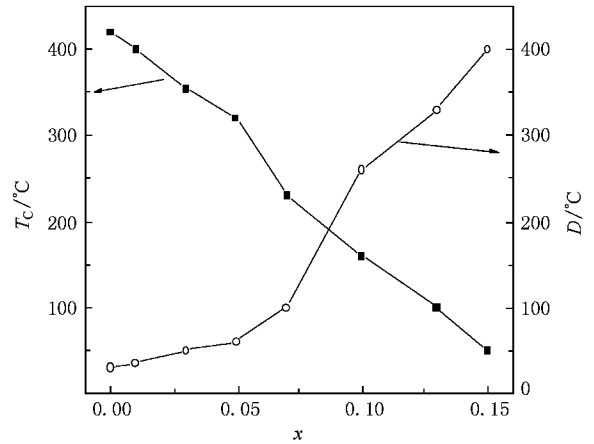


图 5 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 的居里温度 T_C 及半高宽 D 随 x 的变化

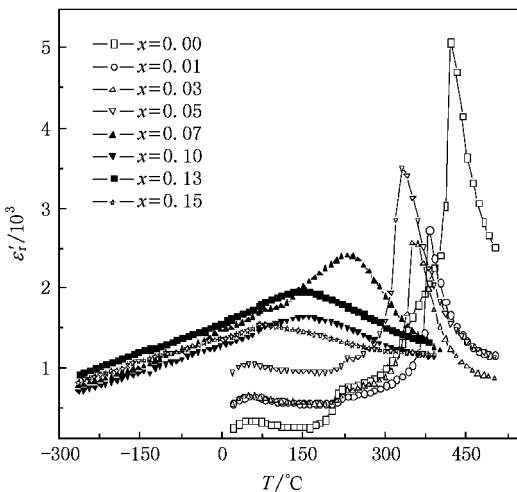


图 4 10 kHz 下 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 的介电常数 ϵ'_r 随温度 T 的变化

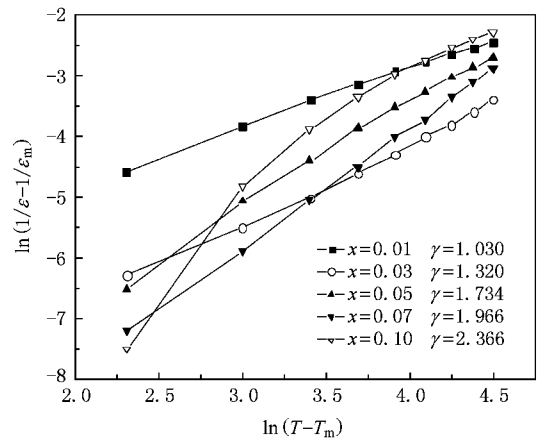


图 6 10 kHz 时 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 的 $\ln(1/\epsilon'_r - 1/\epsilon'_m)$ 与 $\ln(T - T_m)$ 的关系图

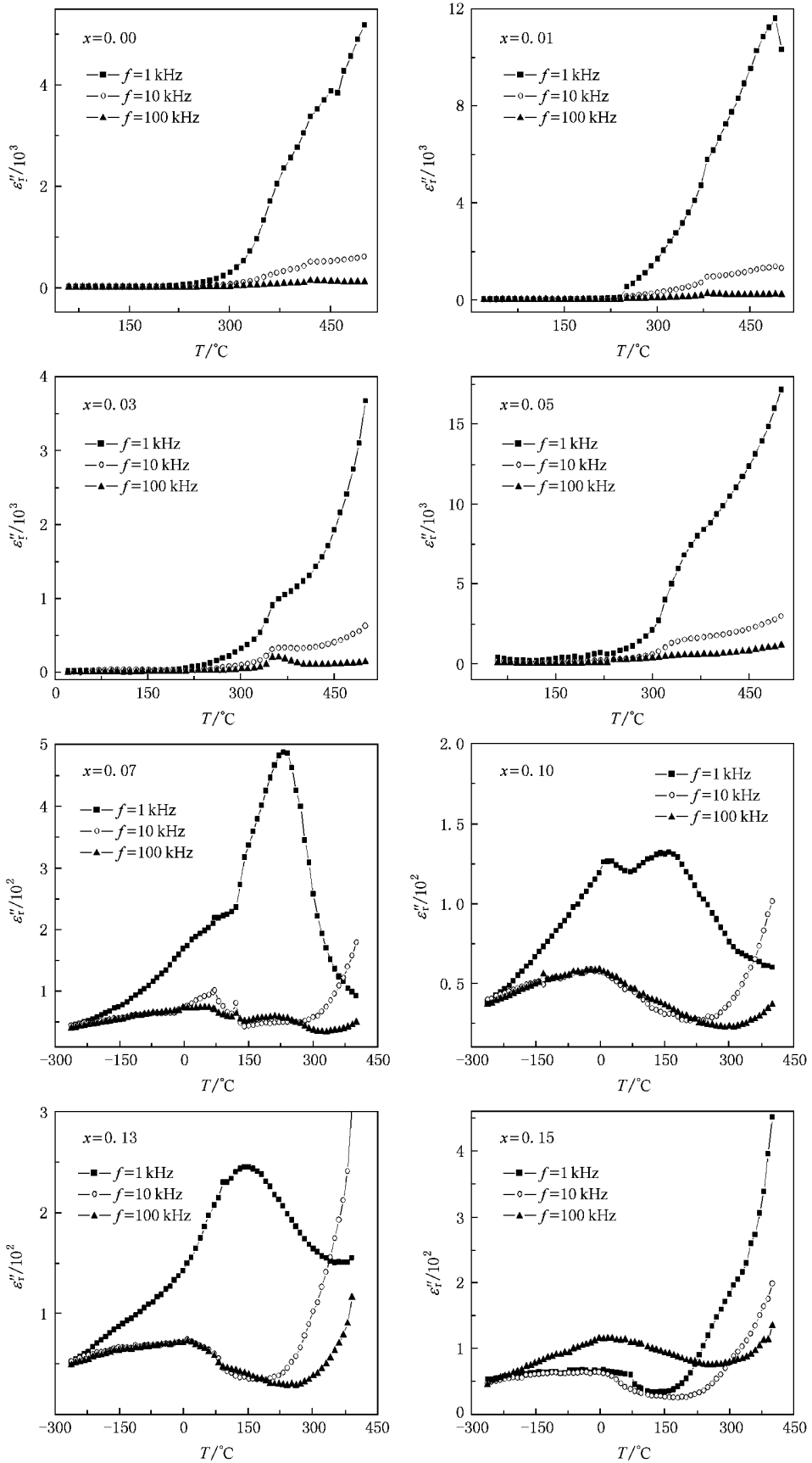


图 7 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 的损耗 ϵ'' 随温度 T 的变化 (频率分别为 1, 10 和 100 kHz)

$$\frac{1}{\epsilon'_r} - \frac{1}{\epsilon'_{\max}} = C(T - T_m)^\gamma, \quad (1 \leq \gamma \leq 2), \quad (1)$$

其中 γ 和 C 是由样品的成分确定的常数. 当 $\gamma = 1$ 时, 对应正常铁电相变; 当 $\gamma = 2$ 时, 对应典型弛豫铁电体. 这和改进的居里 - 外斯定律相符. 因此参数 γ ($1 \leq \gamma \leq 2$) 描述了弥散相变的弥散度. 图 6 为 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 的 $\ln(1/\epsilon'_r - 1/\epsilon'_m)$ 随 $\ln(T - T_m)$ 变化关系. 随着 x 从 0.01 增加到 0.10, γ 相应由 1.030 增加到 2.366, 表明 x 增加时样品发生的铁电相变的弥散度逐渐增大, SrTiO_3 的掺入使样品由正常铁电体逐渐向弛豫铁电体转变. 这与前面利用相变峰半峰宽所得出的结论一致.

对于弛豫铁电体可以用组分不均匀理论^[3]和有序-无序模型来解释^[11-13]. SrTiO_3 的掺入使 KNN 在结构上形成多个具有不同相变温度的微区, 从而 KNN-ST 在相变时呈现一个相变温度分布. 同时在 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 中, K, Na 和 Sr 占据钙钛矿 ABO_3 的 A 位, Ti 和 Nb 占据 B 位, 因此离子在钙钛矿单元上呈现一个无序分布, 由于具有不同铁电相变温度的微畴和阳离子之间的无序占位这两者共同作用而导致上述弛豫现象的产生.

为研究 SrTiO_3 的掺入对陶瓷样品离子导电性和损耗的影响, 我们也研究了 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 陶瓷样品的温谱和频谱. 图 7 是 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 陶瓷样品的损耗 ϵ''_r (复介电常数的虚部) 在不同测量频率 f 下随温度 T 的变化. $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 陶瓷样品的 ϵ''_r 普遍偏大, 并且 ϵ''_r 在低温时随着 f 增大而增加, 高温时随着 f 增加而减小, 但总体上要高于低温时的值, 且随着 T 增加 ϵ''_r 迅速增加, 同时也可看出 x 增大时 ϵ''_r 明显减小. 通常电介质的介电损耗由两部分构成, 一部分为弛豫极化损耗, 另一部分为漏导损耗. 低温时弛豫极化损耗起主要作用, 随频率增加, 在损耗峰值以下因极化对外场响应滞后效应增强, 介电损耗增大. 高温时离子热振动能大, 漏电流大, 漏导损耗也随温度增加, 这与实验结果相符. 并且随着 x 增大, 由于样品的致密度增大, 样品中离子缺陷减少, 导电性降低, 漏导损耗降低, 介电损耗随之减小. 这也与图 7 的实验数据和结果一致.

图 8 为 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 样品在不同 SrTiO_3 含量下的频谱. 横坐标为频率 f , 纵坐标为复介电常数

实部 ϵ'_r , 频率从 500 Hz 到 1 MHz. 所有样品的 ϵ'_r 在低频部分迅速减小, 在高频部分几乎不变, 这和德拜弛豫理论^[14]描述的频谱在高频部分所表现出来的特性基本一致, 即 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 弛豫为德拜弛豫.

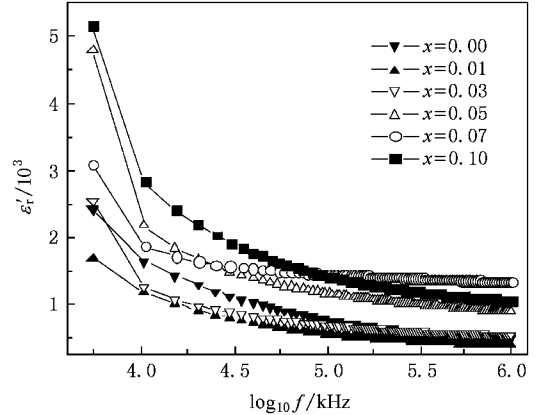


图 8 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 陶瓷室温下的频谱

4. 结 论

采用传统固相反应法制备出掺杂铁电 KNN 陶瓷样品 $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrTiO}_3$, 研究了其晶体结构和介电性能, 所得结论如下:

1. KNN 在掺杂 (SrTiO_3) 范围内 ($0 \leq x \leq 0.15$) Sr^{2+} , Ti^{4+} 离子均能进入 KNN 格点位置形成单一的钙钛矿结构. x 含量较小 ($x < 0.1$) 时 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 为正交相结构; $x \geq 0.1$ 时转变为四方相结构, 并且随 SrTiO_3 掺入量的增大, 陶瓷晶粒逐渐变小, 晶粒间的间隙也随之减小, 样品的致密度逐渐增大.

2. 在传统铁电体 KNN 中掺入 SrTiO_3 形成的陶瓷样品 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 随着掺杂量的增加, 样品会由正常铁电相逐渐向弥散铁电相转变, 且相变温度明显下降, 相变峰的半高宽 D 和临界指数 γ 随 x 的增加而增加. 损耗随温度的变化表明温度较低时弛豫极化损耗起主要作用, 高温时漏导损耗起主要作用.

本文在研究过程中, 武汉理工大学材料科学与工程学院陈文、周静等给予了极大的帮助, 在此表示感谢.



- [1] Zhong W L 1996 *Ferro-electricity* (Beijing :Science Press) p341
(in Chinese)[钟维烈 1996 铁电物理学 (北京 : 科学出版社)
第 341 页]
- [2] Zhagn F X , Wang L K 2002 *Modern Piezoelectricity* (Book II) p92
(in Chinese)[张福学、王丽坤 2002 现代压电学 (中册) 科学
出版社 第 92 页]
- [3] Li G S , Li K Q 2003 *Chin. Cer. Industry* **10**(6) 17 (in Chinese)
[李广申、李克庆 2003 中国陶瓷工业 **10**(6) 17]
- [4] Yao X , Chen Z L , Cross L E 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 3399
- [5] Yao X , Chen Z L , Cross L E 1984 *Ferroelectrics* **54** 163
- [6] Fan S M , He J W , Yao X 1988 *Ferroelectrics* **77** 181
- [7] Oian H , Busill L A 1996 *Int. J. Mod. Phys. B* **10** 2007
- [8] Zhou J , Zhao R , Chen W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6 (in Chinese)
- [周 静、赵 然、陈 文 2006 物理学报 **55** 6]
- [9] Du H L , Luo F 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 5
- [10] Guo Y P , Kakimoto K , Ohsato H 2004 *Solid State Commune* **129**
279
- [11] Westphal V , Kleemann W , Glinchuk M D 1992 *Phys. Rev. Lett.*
68 847
- [12] Wang Q , Zhang X W , Gu B L 1989 *Acta phys. Sin.* **38** 11 (in
Chinese) [王 强、张孝文、顾秉林 1989 物理学报 **38** 11]
- [13] Yue Z X , Wang X L , Zhang N Y , Yao X 1997 *Acta Phys. Sin.*
(*Overseas*) **6** 12
- [14] Zhao M L , Yi X J , Wang C L , Wang J F , Zhang J L 2006 *Chin.*
Phys. **15** 7

Relaxor ferroelectricity of $(1 - x) (K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - x SrTiO_3$ ceramics *

Song Xue-Ping Zhang Yong-Guang Luo Xiao-Jing Xu Ling-Fang Cao Wan-Qiang Yang Chang-Ping[†]

(*The Faculty of Physics and Electric Technology , Hubei University , The Provincial Key Laboratory of Ferroelectric and
Piezoelectric Materials and Apparatus , Wuhan 430062 , China*)

(Received 25 September 2008 ; revised manuscript received 11 December 2008)

Abstract

$SrTiO_3$ doped ceramics of $(1 - x) (K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xSrTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$, $(1 - x)KNN-xST$) were prepared using solid state reaction method and the phase components , crystal structure , and dielectric properties were investigated in this work . It is found that all samples ($0 \leq x \leq 0.15$) are single phases with a perovskite structure within the temperature range from 10 to 800 K . The $(1 - x)KNN-xST$ compound has the orthorhombic structure when $SrTiO_3$ concentration is below 0.1 , while it shows cubic structure when $x \geq 0.1$. It changes from the normal ferroelectric phase to ferroelectric relaxors when increasing the $SrTiO_3$ impurity below a certain temperature . The critical temperature of $(1 - x)KNN-xST$ decreases dramatically while the FWHM of D and the critical parameter γ increase with increasing $SrTiO_3$. The temperature spectrum of permittivity loss ϵ''_r indicates that the loss due to relaxor polarization plays the key role at low temperatures , however , the loss due to current leakage is significant in the region of high temperatures .

Keywords : relaxor ferroelectricity , $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ferroelectric ceramic , $SrTiO_3$ doping , phase change temperature

PACC : 7740 , 7870

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos . 10774040 and 1091112005) .

[†] Corresponding author . E-mail : cpyang@hubu . edu . cn