

弛豫铁电体介电可调性的研究*

尚勋忠 陈威 曹万强†

(湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

(2012 年 4 月 5 日收到; 2012 年 5 月 23 日收到修改稿)

无铅弛豫铁电体具有较好的介电可调性, 在顺电相有较大的介电常数和极小的损耗, 因较大的优值而被广泛地用于微波器件. 根据现有的介电可调性理论, 通过参量的适当修正, 对介电可调性的表达式做了合理的探讨, 结论适用于处理实验结果. 比较发现, 在电场作用下顺电相保持不变的近似得出的结论与实验结果差距较大, 而转化为铁电相与实验结果完全吻合. 考虑外加电场和自发极化对弹性吉布斯自由能的修正, 导出了高电场对介电常数的修正关系, 与实验结果相符. 提出了介电可调度的概念与计算公式, 能够定量表示掺杂对介电可调性的影响.

关键词: 弛豫铁电体, 介电可调性, 可调度

PACS: 77.22.-d

1 引言

与铁电体的顺电态和铁电态相比, 弛豫态有最大的介电可调性、电致伸缩性和温度稳定性, 并被广泛地应用在各种电子器件中. 然而, 引起诸多物理效应的奥秘仍未完全揭开. 介电可调性主要用于微波可调器件, 通常用介电可调性和优值因子 (介电可调性/损耗) 表示: 介电可调性用 10 kHz 的测试频率分别在零和 20 kV/cm 的电场下测试, 损耗在 10 kHz 或 1 GHz 无电场时测试. 在室温应用的条件下, 微波频率时的介电可调性要求大于 10% 且损耗小于 0.01^[1]. 另外, 为了与传输线匹配, 介电常数也不需要太高. (由于较高的电场相关的可调性和低的损耗), BaTiO₃ 基铁电钙钛矿结构陶瓷已经引起了人们极大的关注. 在高于居里温度以上的顺电相区域, 由于没有了晶粒的压电共振和畴壁的运动, 损耗极小. 因此, 制备微波用介电可调器件时通常将居里温度调整到 0 °C 以下. 例如, Sr 掺杂的 BaTiO₃ 陶瓷, 摩尔掺杂量降低居里温度约为 3.3 K, Ba_{0.60}Sr_{0.40}TiO₃ (BSrT) 的居里温度约为 273 K, 相变时的介电常数可达 20000. 在顺电

区域介电常数服从 Curie-Weiss 关系且与频率无关. 当 Sr 的含量提高到 50% 时, 介电可调性在居里温度出现峰值, 但介电可调性在室温附近为最大. Zr 掺杂的 BaTiO₃ 陶瓷, 摩尔掺杂量降低居里温度约为 8 K. 掺杂量为 26 at.%—40 at.% 时表现出典型的弛豫铁电相变行为, Ba(Ti_{0.70}Zr_{0.30})O₃ (BTZr) 陶瓷的居里温度约为 229 K. 在 298 K 时射频介电可调性和损耗分别达到 45% 和 0.005. 含铅的弛豫铁电材料在微波表现出了较大的损耗, 估计是由纳米微区的偶极子引起^[2].

外加电场对铁电材料介电常数影响的理论分析最早由 Johnson 在 1962 年的文章中描述^[3]: 对于存在应变的立方相, 保留弹性吉布斯自由能至 4 阶非线性项, 导出了介电常数随外加电场减小的公式:

$$\begin{aligned}\varepsilon(E)/\varepsilon(0) &= [1 + 3\beta\varepsilon^3(0)E^2]^{-1/3}, \\ \varepsilon(0) &= \varepsilon_0\varepsilon_r(0),\end{aligned}\quad (1)$$

其中, ε_r 是相对介电常数, $\varepsilon^{-1}(0) = \alpha = \alpha_0(T - \theta)$, α 和 β 为弹性吉布斯自由能的二阶和四阶系数. 此公式至今仍被广泛运用. 钟维列^[4]得到的公式为

$$\varepsilon(E) - \varepsilon(0) = -3\beta\varepsilon^4(0)E^2, \quad (2)$$

其中, $\varepsilon(0) = \alpha^{-1}$. (1) 式和 (2) 式具有类似的含义:

* 国家自然科学基金 (批准号: 11175062) 和功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室资助的课题.

† E-mail: caowanq62@yahoo.com.cn

一级相变铁电体的电容率会因偏置电场而升高; 二级相变反之. 其中 (1) 式的规律在 BSrT 中已经得到了很好的证明^[3]. 引起钙钛矿陶瓷弛豫铁电性的因素会有很多. 固有的阳离子排列会引起内部的随机场, 形成偶极子玻璃行为的弛豫铁电性. A 位或 B 位等价离子的替代形成尺寸效应, 在较大的掺杂浓度下以及不等价离子的替代在较低浓度下均会形成弛豫铁电性. 钛酸钡基施主掺杂表现出了典型的特征: 随着掺杂浓度的增加, 为保持电中性, 在铁电体内分别会出现氧缺位、导带电子和金属离子缺位为主的介电行为. 当掺杂浓度达到弛豫临界浓度时, 以金属离子缺位为主^[5], 氧缺位和导带电子浓度基本消失. 因此, 影响弛豫铁电相变的行为包含了内在和外在的因素.

由于弛豫铁电材料制作的微波器件主要工作在顺电相, 而文献 [3] 和 [4] 给出的公式条件均为略高于居里温度的顺电相, 适用于微波器件. 因此, 在此条件下探讨较高电场作用的机理具有一定的实用价值. 借鉴文献 [6] 用吉布斯自由能 (非弹性) 表征的方法, 对高电场下介电可调性的近似方法做了比较和分析.

2 弛豫铁电体的介电可调性

2.1 低电场对介电常数的影响

在简化方法上, 文献 [3] 使用了 $\varepsilon = P/E$ 作为近似, 而文献 [4] 使用了 $\alpha = E/P$ 先做近似, 再对变量求导. 在弱电场下, 用 (1) 式描述较为复杂, 且在复杂推导过程中的省略导致了一定的误差^[3]. (2) 式的关系很少被观察到. 综合 (1) 式和 (2) 式的特点, 取两者折衷的近似: $P^2 = \varepsilon E^2/\alpha$, 即有 $3\beta\varepsilon^3(0) = [(\varepsilon(0)/\varepsilon)^2 - \varepsilon(0)/\varepsilon]/E^2$, 解为

$$\varepsilon/\varepsilon(0) = 2 \cdot [1 + (1 + 12\beta\varepsilon^3(0)E^2)^{1/2}]^{-1}. \quad (3)$$

图 1 的结果显示了极其重要的物理意义. Johnson 的公式具有最大的介电常数, 其公式的近似条件是自由能为铁电相, 推导过程存在 15% 左右的误差^[3]; 而钟维列的方程近似条件是自由能为顺电相, 即介电常数只包含 α 项. 本文使用了两者之间的近似, 得到了与 Johnson 方程相近的结果. 在弛豫铁电态, 既有铁电成分也有顺电成分. 温度降低, 铁电成分的比例会上升, 由图 1 可以判断为介电常数将会增大. 由此说明, 外加电场使顺电相变成铁电相后, 介电常数明显增大了. 随着电场强度的增加,

这种增大会更加明显. 而温度降低到不能使顺电相变成铁电相时, 介电常数不再增大.

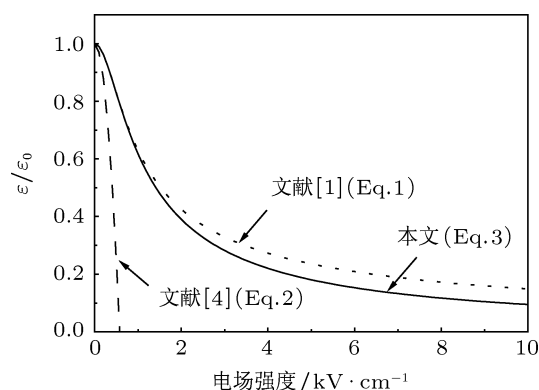


图 1 介电常数的 (1), (2) 和 (3) 式比较, 公式中均使用了相同的参量

图 2 中的黑点为 La 掺杂 BaTiO_3 的一个实验结果^[7], 图中的曲线为 (1) 和 (3) 式拟合的结果, 可以看出两者在低电场下十分接近, 而 (2) 式的效果较差没有给出. 在较高电场条件下, 曲线均低于实验值, 这是由于电场和极化共同作用的结果, 下面给出具体的分析.

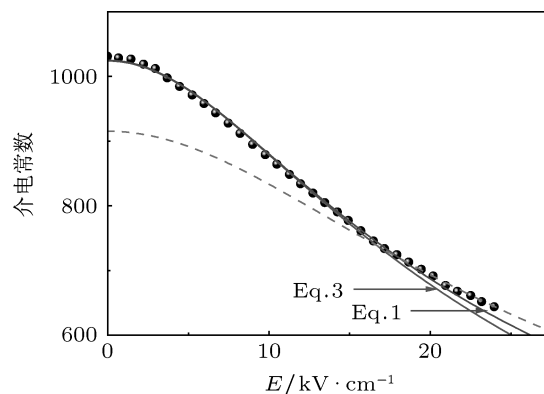


图 2 (1) 式和 (3) 式对文献 [7] 中实验结果的拟合及高电场时的修正

2.2 高电场对介电常数的影响

铁电体在稍高于居里温度时能够因电场而诱发有限的自发极化, 因而可以忽略 6 阶以上的非线性项而保留到 4 阶项. 弹性吉布斯自由能用于电场对介电常数的影响也只是近似成立. 对于弛豫铁电体来说, 因在高于介电峰以上宽广的温区均存在极性纳米微区及自发极化^[8], 且随温度的升高而减小. 因此, 在微波器件工作的温度范围内, 外加电场能够引起自发极化的增大, 上述的假设对微波器件

是成立的. 然而, 当外加电场较大时, 特别是对多层极薄材料构成的器件, 应该考虑忽略了 6 阶项和仅由弹性吉布斯自由能引起的误差. 使用吉布斯自由能^[6]和 6 阶项作为修正在理论上更能确切地描述较高电场作用时对介电常数的影响机制. 文献 [3] 和 [4] 运用的弹性吉布斯自由能 G_1 和电场 E 分别是 (变量用 P 或 D 具有等价的意义, 本文直接用 P 表示):

$$G_1 = G_{10} + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4, \quad (4)$$

$$E = \alpha P + \beta P^3, \quad (5)$$

其中, 介电常数可以表示为

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\partial E}{\partial P}. \quad (6)$$

将 6 阶项加入 (4) 和 (5) 式, 考虑较高电场作用时吉布斯自由能 $G = G_1 - EP$ 对 P 的一阶导数为零, 可消除 G 的 6 次项, 合理整理得到:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha + \frac{1}{2}\beta P^2 - \frac{5}{4}\frac{E}{P}. \quad (7)$$

用文献 [3] 的推导方法, 可以得到:

$$\varepsilon(E)/\varepsilon(0) = \left[\left(\frac{4}{9} \right)^3 + \frac{2}{9}\beta\varepsilon^3(0)E^2 \right]^{-1/3}. \quad (8)$$

将 (8) 式与 (1) 式对比可以发现, 等号右边的两项系数减小了. 由此说明, 考虑电场的作用时, 只要适当减小这两个系数就能够满足高电场的要求. 系数的减小表示介电常数会随电场增加保持较平稳的变化. 图 1 中的虚线证明, 对 (8) 式右边的参量适当调整可以用于描述高电场作用下的介电常数. 而没有调整时, 外加项到 (1) 式才能描述整体变化规律^[7]. 参量调整的原因为: 当电场为零时介电常数非初始值的原因是在外加电场作用下, G 在某个 P_1 为最小时系统稳定, 而 G_1 在系统存在 P_1 时不为零^[6], 即系统平稳点因自发极化而发生了移动. 由此可以解释在外加高电场作用下 $\varepsilon(E)$ - E 关系发生改变^[9] 的原因: 电场使微畴结构变化影响了 P 的取值. 另外, 当弛豫铁电体处于顺电相时, 电场诱导的自发极化是类似于二阶相变渐变的, 而不是突变的. Johnson 在证明 (1) 式成立时用的就是 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 在顺电相的实验结果, 其 β 取正值. 因此, 用 (8) 式解释实验结果时应该用正的 β 值. 弛豫铁电体零场介电常数与温度的变化关系满足 $\varepsilon^{-1}(0) \sim (T - T_m)^\gamma$, 介电宽化行为明显, 更有利于微波器件在宽温区的工作.

(3) 式的结果虽然与实验值有一定的差距, 但主要是由电场增大引起, 考虑高电场的作用机理可以理解: 将 (3) 式右边括号内的数值适当减小也可用于描述高电场时的情形.

对于多层陶瓷电容器, 厚度很薄, 即使 5 V 的电压也足以产生较大的电场, 因此必须考虑强场下的修正. (1) 和 (3) 式的介电常数与电场关系均可适用, 只要把参数适当减小. 然而, 漏电流或其他效应往往会降低介电常数.

2.3 弛豫铁电体的介电可调性表征

根据定义弥散度 M 的方法^[10], 考虑到随着外加电场增大介电常数减小的规律, 定义表征介电可调性的可调度 T 为

$$T = \frac{1000 \cdot (A - 1)(B - 1)(E_m - E_n)}{(E_l - E_n)(E_l - E_m)(A - B)} \quad (9)$$

$$E_l > E_m > E_n,$$

外加电场分别为 E_n, E_m, E_l 三个不同的值, A 和 B 分别为介电常数峰的比值: $A = \varepsilon_n/\varepsilon_l$; $B = \varepsilon_m/\varepsilon_l$ 在较弱的电场下, 取 3 个测量值就能确定, 乘以 1000 是为了调整数值在合理的范围内.

图 3 是将文献 [11—13] 的介电测量结果利用 (9) 式转换成介电可调度的结果, 计算均取自 0—15 kV/cm 时的电场与介电常数的数据. 图中清楚地显示了锆含量在 0.30%—0.40% 区间介电可调度较大, 且在 0.35% 时为最大, 其规律与电场对介电常数的测量结果完全一致, 说明 T 能够定量地表达电场对介电常数的作用. 结合锆含量对介电可调性和弛豫性的影响^[14], 将介电可调度与弛豫度结合在一起, 将可全面地定量描述从弥散到弛豫的铁电状态变化过程.

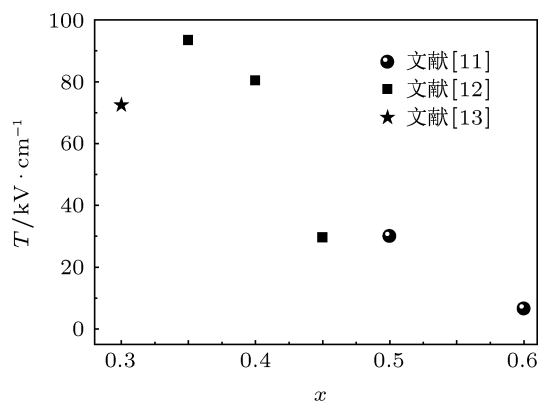


图 3 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ 中 Zr 含量 x 对介电可调度的影响

在电场对介电常数作用的 (1)—(3) 式中, $3\beta\epsilon^3(0)$ 项均存在, 且其值越大, 电场对介电常数的影响作用也就越大. 当介电峰出现在相同温度的弥散相变时, 此项对介电可调性将起重要的作用. 可利用实验结果及 (3) 式或 (1) 式估算其大小分别为: $[(\epsilon(0)/\epsilon)^2 - (\epsilon(0)/\epsilon)]/E^2$ 或 $[(\epsilon(0)/\epsilon(E))^3 - 1]/E^2$. 通过确定任意一点的电场强度, 就可算出其值. 而 $3\beta\epsilon^3(0)$ 值实际上反映了顺电相在电场作用下转变为铁电相对自由能增大的贡献.

3 结 论

根据 Johnson 和文献 [4] 的介电可调性公式, 选

择折衷的参量, 导出了电场对介电常数的表达式, 比较三者的差异, 发现在电场作用下顺电相保持不变的近似得出的结论与实验结果差距较大, 而顺电相转化为铁电相与实验结果完全符合, 其转化项为 $3\beta\epsilon^3(0)$: 一阶相变时为负, 二阶为正. 对于弛豫铁电体, 其值为正. 利用此项可以表征弛豫铁电体在电场作用下的介电可调特征, 定义为可调度能显示电场作用下保持不变的内在恒量. 也可显示介电常数在电场作用下降低的趋势. 考虑外加电场和自发极化对弹性吉布斯自由能的修正, 导出了高电场对介电常数的修正关系, 该关系与实验结果的变化趋势相符合.

-
- [1] Feteira A, Sinclair D C, Reaney I M, Somiya Y, Lanagan M T 2004 *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 1082
 - [2] Lanagan M T, Yang N, Dube D C, Jang S J 1989 *J. Am. Ceram. Soc.* **72** 481
 - [3] Johnson K M 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 2826
 - [4] Zhong W L 1996 *Ferroelectrics* (Beijing: Science Press) p430 (in Chinese) [钟维列 1996 铁电物理学 (北京: 科学出版社) 第 430 页]
 - [5] Chen W, Cao W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097701 (in Chinese) [陈威, 曹万强 2012 物理学报 **61** 097701]
 - [6] Mitsui T, Tatzaki I, Nakamura E 1983 *An Introduction to the Ferroelectrics* (Beijing: Science Press) p55 (in Chinese) [三井利夫, 达崎达, 中村英二 1983 铁电物理学导论 (北京: 科学出版社) 第 55 页]
 - [7] Ianculescu A, Mocanu Z V, Curecheriu L P, Mitoseriu L, Padurariu L, Trusca R 2011 *J. Alloys Compounds* **509** 10040
 - [8] Cross L E 1987 *Ferroelectrics* **76** 241
 - [9] Liang R H, Dong X L, Chen Y, Cao F, Wang Y L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4914 (in Chinese) [梁瑞虹, 董显林, 陈莹, 曹菲, 王永龄 2005 物理学报 **54** 4914]
 - [10] Shang Y L, Shu M F, Chen W, Cao W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 197701 (in Chinese) [尚玉黎, 舒明飞, 陈威, 曹万强 2012 物理学报 **61** 197701]
 - [11] Yu Z, Ang C, Guo R, Bhalla A S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1285
 - [12] Maiti T, Guo R, Bhalla A S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 182901
 - [13] Maiti T, Guo R, Bhalla A S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 122909
 - [14] Tang X G, Chew K H, Chan H L W 2004 *Acta Mater.* **52** 5177

Research on dielectric tunability of relaxor ferroelectrics*

Shang Xun-Zhong Chen Wei Cao Wan-Qiang[†]

(Key Laboratory of Ministry of Education for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

(Received 5 April 2012; revised manuscript received 23 May 2012)

Abstract

Based on the high dielectric tunability, high dielectric constant and small dielectric loss at paraelectric phase, lead-free relaxor ferroelectrics have been used in microwave devices widely. According to the present theory of dielectric tunability, the expression of dielectric tunability is derived by adjusting parameters properly. The derived expression can be used to deal with experimental results. It is found that there exists a great difference between experimental result and the theoretical result obtained under the assumption of unchanged paraelectric phase under an electric field, while the experimental result and the theoretical result of Johnson in 1962 is consistent. A modified relation of dielectric constant with higher electric field is derived by considering the Gibbs free energy modified with an external electric field and a spontaneous polarization. The result from the modified equation is in agreement with the experimental result. A concept of degree of tunability is proposed to express quantitatively the relationship between dielectric tunability and concentration of dopants.

Keywords: relaxor ferroelectrics, dielectric tunability, degree of tunability

PACS: 77.22.-d

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11175062) and the Key Laboratory of Ministry of Education for the Green Preparation and Application of Functional Material.

[†] E-mail: caowanq62@yahoo.com.cn