

文章编号:1674-2869(2012)03-0042-03

锆钛酸铅 95/5 薄膜的介电性能与弛豫特征

王英,张超,迟媛媛,余大书*

(天津师范大学物理与电子信息学院,天津 300387)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备锆钛酸铅 95/5 (PZT95/5) 薄膜,通过分析介电温度谱、介电频谱研究薄膜的介电性能. 研究表明:介电常数-温度曲线 $\varepsilon(T)$ 的相变峰随着频率的增加而逐渐变得平坦. 同时,介电常数倒数与温度曲线 $\varepsilon^{-1}(T)$ 在高频不符合居里外斯定律;采用普适弛豫定律公式,对不同温度下的介电频谱曲线 $\varepsilon(f)$ 进行拟合,得到弥散系数随着温度的变化曲线,该曲线在铁电-顺电转变以及反铁电-铁电转变这两个特征温度附近出现异常,结合材料反铁电-铁电-顺电相变的微观结构变化规律对此现象进行了讨论.

关键词:溶胶-凝胶;反铁电-铁电相变;介电谱;普适弛豫定律

中图分类号:TB332

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.03.001

0 引言

锆钛酸铅 95/5 (PZT95/5) 材料由于其锆钛比处于铁电-反铁电相附近,具有反铁电性质,并且其在外场条件下能够发生反铁电-铁电转变,产生不同于其他 PZT 材料的特殊性能,被广泛应用于高效换能器,传感器等领域^[1-3].

文献[4,5]报道了 PZT95/5 块体材料的介电常数-温度曲线除在居里温度出现异常外,200℃以下出现另一异常点,该处异常说明材料发生了反铁电-铁电转变.但是关于 PZT95/5 薄膜材料的介电常数-温度曲线研究中,曲线只在居里温度处出现异常^[5].由于溶胶凝胶薄膜材料晶粒尺寸较小的原因导致反铁电-铁电相变峰不能明显地出现^[6],可以通过其他介电测试内容来展现薄膜材料的这种类型的相变现象.基于此,本文对 PZT95/5 薄膜材料的介电温度谱和介电频率谱进行了研究,并结合普适介电弛豫定律进行材料相变行为的探索讨论.

1 实验过程

根据溶胶-凝胶制备原理,以醋酸铅、硝酸氧锆、钛酸丁酯为原料,按照 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0.05$) 进行称量,添加适量的乙酰丙酮和乙醇胺,无水乙醇还有甲醇进行充分混合,获得均一透明的前驱体溶液,此后经过 97℃ 10 h 的水浴回流和

除去其他未反应有机溶剂的蒸馏过程,使前驱体溶液充分反应形成均一透明的 PZT95/5 溶胶.该溶胶经过 24 h 静置,未出现沉淀现象,说明符合溶胶要求.用旋涂法并且设置转速为 3 000 r/min,均匀地将溶胶涂在低阻硅片上.湿膜经过 100℃ 真空干燥处理 15 min,如此重复涂 10 次.然后将样品放入箱式电阻炉当中,在空气气氛下加热至 650℃,保温 30 min,随炉自然降至室温取出.将样品两面涂上导电银浆,制成半径大约 1 mm 的圆形,放入箱式电阻炉烧结至 500℃,保温 10 min,即可获得烧银电极,以便进行介电测试使用.

2 介电测试以及分析

采用 WK6500 型精密阻抗分析仪,结合 ZNHW 型智能恒温电热套进行测试,测试参数为交流小信号 10 mV,不加载直流偏压.

图 1(a)所示的是不同频率下介电常数温度谱,1 MHz 下的介电谱中,在 220℃ 时出现铁电-顺电相变,所对应的介电常数实部峰并不尖锐,而且并没有出现反铁电-铁电相变的介电异常,与文献[5]报道的接近.随着频率的增加,介电常数实部峰值逐渐变小(220℃ 时 $\varepsilon=1\,751$ 在 1 MHz, $\varepsilon=151$ 在 15 MHz)并且介电实部峰逐渐平坦,这一现象体现出当频率增加到 15 MHz 时,介电峰逐渐变平坦至消失.而且介电常数虚部和实部的情况相似,即随着频率的增加,虚部峰逐渐平坦,如

收稿日期:2012-02-21

基金项目:天津市高等学校科学发展基金资助项目(20041022);天津师范大学博士基金资助项目(5R1019);天津师范大学与上海天泰茶业科技有限公司开发项目(53H10059)

作者简介:王英(1984-),女,天津人,硕士研究生.研究方向:纳米材料物理.

指导老师:余大书,男,教授,博士.研究方向:纳米功能材料.*通信联系人

图 1(b)所示.

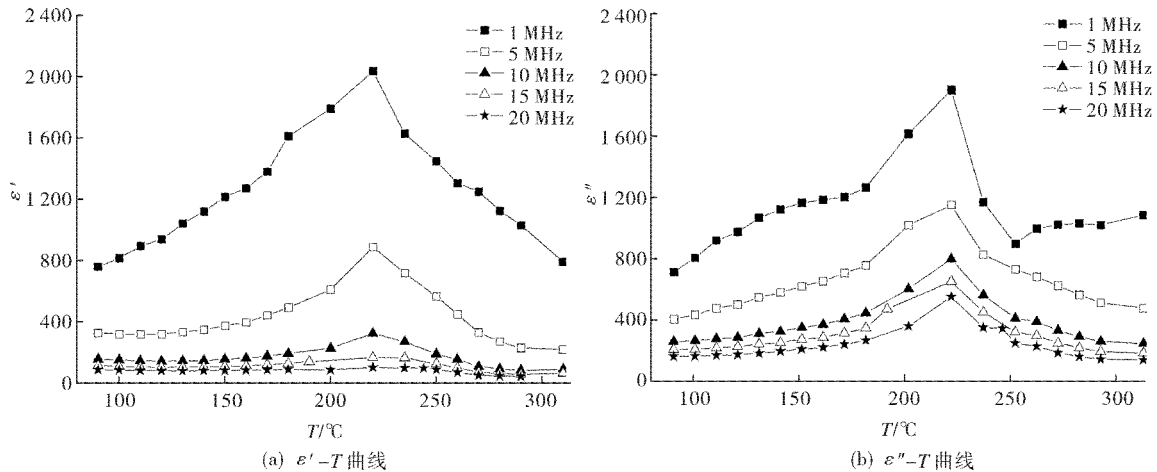


图 1 不同频率下的 PZT95/5 薄膜的介电常数温度谱

Fig. 1 Dielectric spectrum for temperature in different frequencies for PZT95/5 films

进一步分析不同频率下介电常数实部的倒数和温度差 $T - T_m$ (T_m 代表介电峰所对应温度) 之间的函数关系, 如图 2 所示. 在 1 ~ 10 MHz 之间, 两者基本成线性关系, 这一现象符合居里外斯定律, 即 $1/\varepsilon = K(T - T_0)$, 其中 K 是居里外斯常数, T_0 代表居里外斯温度. 当频率超过 10 MHz, 曲线开始变弯, 不再符合线性关系. 由于 PZT95/5 材料本身符合居里外斯定律, 呈现一级相变^[7], 不存在弛豫铁电体扩散相变的特征, 这一现象说明与 PZT95/5 薄膜的相关的铁电 - 顺电相变特征随着频率增加而变弱.

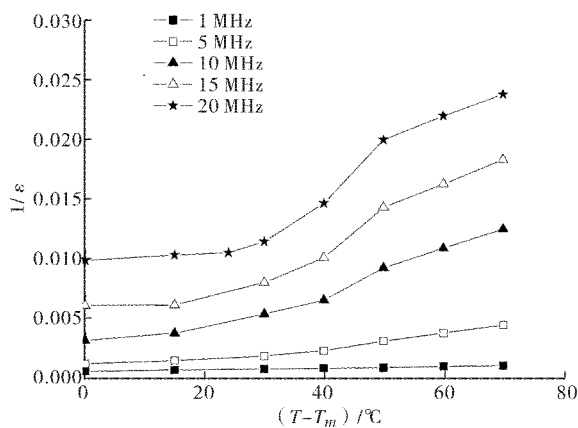


图 2 不同频率下的 PZT95/5 薄膜的介电常数倒数随温度的变化曲线

Fig. 2 $1/\varepsilon$ temperature curves in different frequencies for PZT95/5 films

图 1 和图 2 展现出薄膜样品在 15 MHz 以下和 15 MHz 以上具有不同的极化机制, 15 MHz 以下的极化机制与材料的铁电性质相关. 这一极化机制可能与铁电畴的自发极化和畴壁运动有关^[8-9], 对此可做如下解释: 它们随着材料的反铁电 - 铁电 - 顺电相变而出现明显的结构变化, 从而使介电常数出现异常现象, 而且随着频率的增

加, 它们的运动跟不上频率的变化而导致介电常数异常程度减弱以及其数值降低.

综上所述, 测定了在 15 MHz 以下的材料的介电频率谱, 如图 3 所示. 随着频率的增加, 材料的介电常数实部逐渐减小, 体现出介电弛豫特征. 普适介电弛豫定律^[10-11] 目前被认为是适用范围比

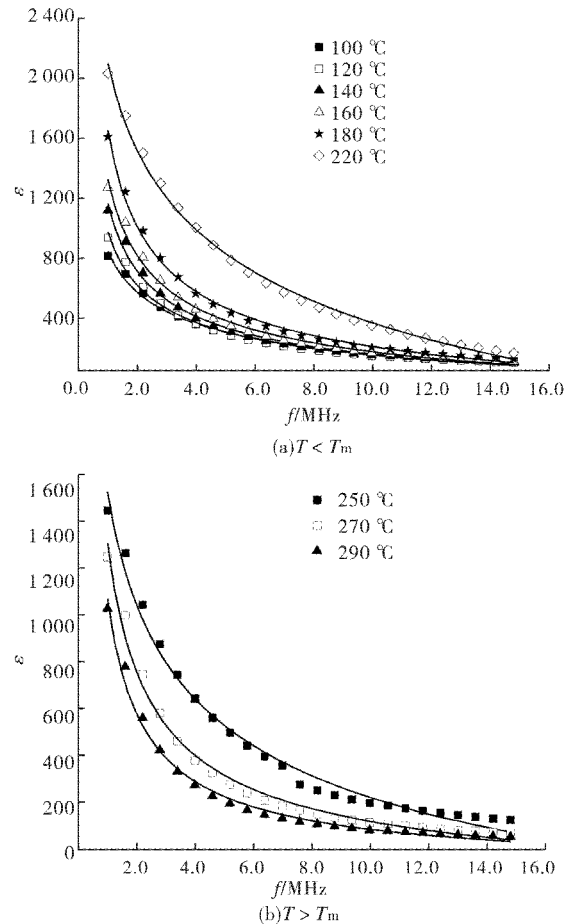


图 3 PZT95/5 薄膜的介电常数频率谱

Fig. 3 Dielectric spectrum for frequency in different temperatures for PZT95/5 films

较广的描述介电弛豫的现象规律,同样适用于铁电材料.该定律描述了材料的介电常数实部随频率的变化关系满足: $\varepsilon = a + bf^{\alpha-1}$,其中 a 和 b 是与温度相关的常数,弥散系数 n 在 0 到 1 之间,该系数与组成材料的组元之间的相互作用有关,相互作用越强,弥散系数越大.采用此公式对不同温度的介电频率曲线进行计算机拟合,得到不同温度下的弥散系数,如图 4 所示.

该曲线存在一个极小值和极大值(见图 4 中标明),极小值对应的温度是 140 °C,极大值对应的是 220 °C,这两个温度分别接近 PZT95/5 材料的二元相图的反铁电-铁电以及铁电-顺电相变温度.结合普适弛豫定律对图 4 曲线进行如下解释:对于铁电材料,可以把铁电畴视为材料的主要组元,即一系列的偶极子系统,这些偶极子系统之间存在相互作用.在温度较低时,材料处于反铁电状态,组成材料的偶极子呈现反平行排列,偶极子之间相互制约性较强,相互作用较强,体系较为稳定,随着温度的增加,偶极子热运动动能增加,破坏了原有的偶极子之间的作用,使得原有作用减弱,导致 n 值减小;当温度升高到一定程度之后,反铁电状态转变为铁电状态之时,偶极子组元又恢复到新的有序状态,偶极子作用再次变强,温度越高,偶极子恢复到有序状态越容易,因此 n 值随

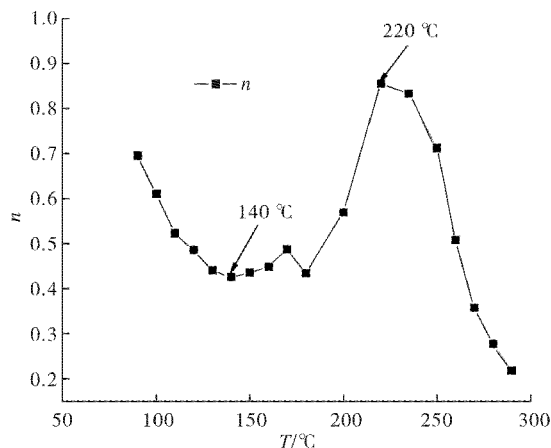


图 4 弥散系数随温度的变化曲线

Fig. 4 Dispersion coefficient n -temperature curve for PZT95/5 films

着温度增加而变大;当温度升至 220 °C 时,材料由铁电状态转变到顺电状态,偶极子之间变成无序状态,偶极子热运动动能很大,之间相互作用变小,材料中偶极子之间的情况越来越接近液体中分子,因此 n 值随着温度增加而减小.因此,结合图 4 所示,通过弥散系数随温度的变化可以展现

出 PZT95/5 薄膜材料的反铁电-铁电-顺电相变过程.

3 结 语

本文研究了 PZT95/5 薄膜材料的介电性质,在高频加载下,内部的电畴运动由于惯性而不能跟上频率的变化,导致材料介电温度谱的铁电-顺电相变峰值降低,同时不再符合居里外斯定律.针对不同温度的介电频率谱,结合普适弛豫定律,得到材料弥散系数随温度变化的曲线趋势,反映了材料反铁电-铁电-顺电变化,通过弥散系数随温度的变化可以展现出 PZT9505 薄膜材料的反铁电-铁电-顺电相变过程.

参考文献:

- [1] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. Piezoelectric Ceramics [M]. [S. l]: Academic Press, 1971: 1.
- [2] Yang P, Payne D A. The effect of external field symmetry on the antiferroelectric-ferroelectric phase transformation [J]. J Appl Phys, 1996, 80: 4001-4005.
- [3] Wang Q M, Cross L E. Tip Deflection and Blocking Force of Soft PZT-Based Cantilever RAINBOW Actuators [J]. J Am Ceram Soc. 1999, 82: 103-110.
- [4] Etsuro Sawaguchi. Ferroelectricity versus antiferroelectricity in the solid solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 [J]: J Phys Soc, 1953, 8: 615-629.
- [5] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, et al. Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ [J]. Science, 2006, 311: 1270-1271.
- [6] 钟维烈. 铁电物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1996: 358.
- [7] 张良莹, 姚熹. 电介质物理学 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1991: 433.
- [8] Elissalde C, Ravez J. Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations [J]. J Mater Chem, 2001, 11: 1957-1967.
- [9] Sayer M, Mansingh A, Arora A K, et al. Dielectric response of ferroelectric thin films on non-metallic electrodes [J]. Integrated Ferroelectrics, 1992(1): 129-146.
- [10] Jonscher A K. Dielectric Relaxation in Solids [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2008.
- [11] Hill R M, Jonscher A K. The dielectric behaviour of condensed matter and its many-body interpretation [J]. Contemp Phys, 1983, 24: 75-110.

(下转第 50 页)