PZST 陶瓷铁电-反铁电相变温度 随偏置电场的大幅度移动

杨同青^① 刘 鹏^② 姚 熹^① 张良莹^①

(^①同济大学功能材料研究所, 上海 200092; ^②陕西师范大学物理系, 西安 710062.

Email:yangtongqingtj@263.net)

摘要 在 PZST 反铁电陶瓷电场诱导的亚稳铁电态中, 观察到铁电-反铁电相变温度随偏置电场的增大向高温方向移动, 平均移动幅度为 $39^{\circ}\text{C}/\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ 左右, 移动范围可从室温到 90°C 附近, 远大于偏置电场对其他相变温度的影响. 伴随着铁电-反铁电相变, 热释电电流出现峰值, 峰宽可达几十度, 热释电系数可达 $10^{-6} \text{ C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$ 数量级, 介电常数呈阶梯式变化.

关键词 反铁电 铁电-反铁电相变 电场诱导相变 亚稳态 热释电

偏置电场对相变温度的影响一直是人们所关注和研究的内容^[1], 因为可以通过控制偏置电场的大小来影响材料的性能^[2]. 过去的研究大多集中在偏置电场对铁电-铁电、铁电-顺电相变的作用上, 而这些相变温度随电场的移动幅度和范围一般都很有有限, 如钛酸铅和钛酸钡, 每 $1 \text{ kV}/\text{mm}$ 的偏置电场只能使 Curie 温度移动几度^[3], 对锆钛酸铅中 $\text{FE}_{\text{R(LT)}}\text{-FE}_{\text{R(HT)}}$ 相变温度的移动也是只有几度左右^[4], 而偏置电场对铁电-反铁电相变的影响还未见有文献报道. PZST 陶瓷是锆钛酸铅在高锆区利用锡的掺杂和替代所形成的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y)\text{O}_3$ 反铁电陶瓷(简称 PZST)^[5], 在一定的电场作用下, 可由反铁电态 AFE 诱导为铁电态 FE^[6].

本文在对 PZST 陶瓷的研究中发现, 在某一临界温度以下, 被电场诱导出的铁电态在撤去电场后以亚稳态形式存在并具有剩余极化强度, 而温度可以诱导亚稳铁电态转变为反铁电态, 且其相变温度随偏置电场的移动幅度要远大于其他相变温度随偏置电场的移动幅度, 而且移动范围宽, 并伴有大的热释电效应, 这为寻找具有可调性能的热释电探测器提供了方便.

1 实验

样品制备采用传统的电子陶瓷工艺, 选择了两个组分, 掺微量 La, 化学配比分别为 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.09}\text{Sn}_{0.16})\text{O}_3$ (样品 A) 和 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.095}\text{Sn}_{0.155})\text{O}_3$ (样品 B), 位于三元系相图 FE-AFE 相界附近反铁电一侧^[5]. 相应元素的分析纯氧化物按一定化学配比称量并富 1% 质量的 Pb, 混合球磨, 烘干过筛后在 900°C 预烧 2 h; 再经粉碎球磨, 压成 $\varnothing 12 \text{ mm}$ 的圆片, 在 1240°C Pb 气氛中烧结 2~4 h. 制备好的样品加工成 0.2 mm 厚, 两面溅金作电极以备性能测试.

电滞回线的测量采用改进的 Sawyer-Tower 电路, 测试频率为 0.39 Hz 的正弦波, 高压电场由 Trek Model 609A 产生, 最大输出电压为 $\pm 10 \text{ kV}$; 热释电流的测量采用改进的 Byer-Roundy 法用 HP4140B 检测, 仪器最大分辨率为 10^{-15} A ; 介电温谱的测量采用计算机控制的 HP4274A LCR 介电温谱测试系统. 全部数据由计算机采集.

2 结果与讨论

2.1 电滞特征

图 1 给出了样品 A 在不同温度时的电滞回线, 其中在 0, 15 和 60℃时为新鲜样品第一圈电滞回线. 从这 3 个温度电滞回线的变化可以看到, 在一定电场作用下样品均由反铁电态诱导为铁电态, 极化强度产生跃变(由零增大到 $25\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右); 而当电场由大到小减为零时, 以室温为临界温度, 被电场诱导出的铁电态呈现出两种不同情况: 在室温以上重新回到反铁电态, 剩余极化强度 $P = 0$; 在室温以下没有回到反铁电态, 而是继续以铁电态的形式存在, $P \neq 0$, 这一被电场诱导出的铁电态我们称之为亚稳铁电态. 因是亚稳态, 故只能在一定条件下存在, 并且对外场(温度、应力)变化比较敏感. 随着温度升高, 自由能增大, 亚稳铁电态的稳定性降低, 在温度诱导下又回到反铁电态, 即产生亚稳铁电态 $\rightarrow$ 反铁电态相变, 所对应的相变温度称之为 $T_{\text{FE-AFE}}$. 这一温度与材料的组分密切相关, 对于样品 A, $T_{\text{FE-AFE}}$ 就在室温附近, 而样品 B, $T_{\text{FE-AFE}}$ 为 60℃左右.

图 1 样品 A 在不同温度时的电滞回线

再来看样品在 70, 80, 90℃时的电滞回线, 从回线形状变化趋势来看, 回线形状虽然相似, 均为反铁电体所特有的双电滞回线, 但临界场强有所不同, 即 $E_{\text{FE-AFE}}$ 随着温度升高迅速增大, 而 $E_{\text{AFE-FE}}$ 基本保持不变, 这一变化特征是后面大幅度调节相变温度的实验依据. $E_{\text{AFE-FE}}$ 和 $E_{\text{FE-AFE}}$ 的物理意义见图 1, $E_{\text{AFE-FE}}$ 表示电场增大时 AFE $\rightarrow$ FE 转变临界场强, 而 $E_{\text{FE-AFE}}$ 表示电场减小时 FE $\rightarrow$ AFE 转变反向临界场强.

2.2 热释电和介电特性

图 2 给出了极化态样品 A 在不同偏置电场下升温时的热释电电流及相应的热释电系数. 测试时先于室温附近在样品两端加上大于样品 $E_{\text{AFE-FE}}$ 的极化电压, 使之诱导为铁电态; 保持

电压不变, 将样品温度降至 0℃以下所需的温度, 去掉极化电压并将两电极短接 15 min; 在样品两端加上不同的偏置电场, 匀速升温. 升温速度 $dT/dt = 2.8^\circ\text{C}/\text{min}$, 偏置电场分别为 0.5, 1, 1.5, 2 和 3 kV/mm, 样品电极面积为 3.14 mm^2 . 从图中可以看到, 不加电场时样品在室温附近有一温度很宽的电流峰, 半高峰宽可达 40°C 左右, 热释电系数峰值可达 $10^{-7}\sim 10^{-6}\text{ C}/\text{cm}^2\cdot\text{K}$ 数量级, 为样品在温度诱导下由亚稳铁电态向反铁电态转变过程中, 大量极化电荷释放所致, 正好对应于 $T_{\text{FE-AFE}}$ 前后剩余极化强度的迅速减小(由 $25\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右下降为零), 与从电滞回线观测到的相变温度是一致的, 从而验证了图 1 所得结论. 加上电场后, 相变温度随着偏置电场的增大向高温方向移动, 并对应出现热释电电流峰. $T_{\text{FE-AFE}}$ 由不加电场时的 12°C 左右移动到 2 kV/mm 时的 90°C 附近, 平均移动幅度为 $39^\circ\text{C}/\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, 远大于对其他相变温度的移动幅度, 是目前已知钙钛矿铁电体中最大的, 而移动范围可从室温移动到 90°C , 也远大于其他相变温度移动范围. 理论上讲 $\text{FE}\rightarrow\text{AFE}$ 相变温度随偏置电场可移动范围在 $T_{\text{FE-AFE}}$ 和 T_c 之间, $T_{\text{FE-AFE}}$ 越低, 可移动范围越大¹⁾.

图 2 极化态样品 A 在不同偏置电场下的热释电电流

图 3 极化态样品 B 在不同偏置电场下的介电常数

同样相变温度随偏置电场的大幅度移动在介电性能上也得到体现. 图 3 给出了极化态样品 B 在不同偏置电场下升温时的介电性能. 不加电场时在 60°C 附近介电常数有一阶梯式变化, 对应于 $\text{FE}\rightarrow\text{AFE}$ 相变. 加上电场后, 阶梯式变化向高温移动, 当偏置电场增大到 1 kV/mm 时, 阶梯式变化移动到 100°C 左右, 移动幅度为 $40^\circ\text{C}/\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ 左右, 与图 2 的实验结果大体是一致的.

反铁电态被电场诱导为铁电态, 实际上也就是相邻偶极子由反向平行排列转变为同向平行排列, 表明电场有利于铁电态的稳定. 从热力学角度来看, 不加偏置电场时, 极化态样品随温度升高在室温附近所产生的热释电电流峰, 对应于 $\text{FE}\rightarrow\text{AFE}$ 相变时相邻偶极子排列方式变化所释放出的电荷. 加上偏置电场后, 由于电场对偶极子具有强烈的取向作用, 增强了相邻偶极子同向平行排列的稳定性, 使得温度诱导偶极子转向所需要的热激活能增加以克服这一外场势垒, 从而导致相变温度升高. 偏置电场越大, 对偶极子的取向作用越大, 相变温度越高. 当偏置电场 E_b 足够大时($E_b = 3\text{ kV/mm}$), 热激活能已无法克服外场势垒发生偶极子转向, 因而

1) 杨同青. $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷场诱相变性能研究. 西安交通大学博士学位论文, 1999
<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-13-1447>

观测不到热释电峰.

另一方面从宏观性能的变化-电滞回线上来看,反铁电态的临界场强 $E_{\text{FE-AFE}}$ 随温度升高不断增大,与温度有着——对应的关系.不加电场时,极化态样品随温度升高所得到的热释电峰值温度正好对应于电滞回线所观测到的相变温度 $T_{\text{FE-AFE}}$,此时 $E_{\text{FE-AFE}}$ 和 E_b 均为 0 kV/mm. 加上一定偏置电场 E_b 后,当 $E_{\text{FE-AFE}} < E_b$ 时,由于电场对偶极子的取向作用大于温度的诱导作用,因而无法发生相变. 只有当温度升高, $E_{\text{FE-AFE}}$ 刚超过 E_b 时,才会发生 FE→AFE 相变,这意味着原来的相变温度相应升高. 随着 E_b 进一步增大,发生相变时的 $E_{\text{FE-AFE}}$ 和 $T_{\text{FE-AFE}}$ 也相应继续增大,因此相变温度随偏置电场的大幅度移动与临界场强 $E_{\text{FE-AFE}}$ 随温度快速增大有关. 图 4 给出了临界场强 $E_{\text{FE-AFE}}$ 随温度变化以及与偏置电场 E_b 的相互关系示意图. 当 E_b 进一步增大到 3 kV/mm 时,在整个测试温度范围内, E_b 始终大于 $E_{\text{FE-AFE}}$, 样品处于铁电态,无法发生温度诱导的 FE→AFE 相变,因而热释电峰消失.

图 4 $E_{\text{FE-AFE}}$ 和 E_b 相互关系示意图

3 结论

PZST反铁电陶瓷在一定电场作用下可由反铁电态诱导为铁电态,在某一临界温度以下,被电场诱导出的铁电态在撤去电场后以亚稳态形式存在并具有剩余极化强度. 利用偏置电场对铁电态的诱导和稳定作用,以及与 $E_{\text{FE-AFE}}$ 的相互关系,温度诱导的亚稳态铁电→反铁电相变温度 $T_{\text{FE-AFE}}$ 具有可随偏置电场大幅度移动的特性,每1 kV/mm的偏置电场可使 $T_{\text{FE-AFE}}$ 移动近40℃,且移动范围宽,可从室温到90℃附近,远大于偏置电场对其他相变温度的影响,并伴有大的热释电效应. 这为寻找具有可调性能的热释电探测器提供了方便.

参 考 文 献

- 1 Lines M E, Glass A M, 著. 铁电体及有关材料的原理和应用. 钟维烈译. 北京: 科学出版社, 1989
- 2 Jun Y H, Kim T Y, Jang H M. (Ba, Sr) TiO₃ system under DC-bias field: II. Induced and intrinsic pyroelectric coefficient and figures-of-merit. *Ferroelectrics*, 1997, 193:125~140
- 3 李永祥, 孙 平, 吴冲若. 钛酸铅热力学及其铁电相变的研究. *硅酸盐学报*, 1996, 24(4): 423~429
- 4 Dai X H, Wang Y L. FE_(LT)-FE_(HT) phase transition study of PZT95/5 ceramics under DC bias. *Ferroelectric*, 1990, 101: 235~241
- 5 Berlincourt D. Transducers using forced transitions between ferroelectric and anferroelectric states. *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, 1966, 13(4): 116~125
- 6 Berlincourt D, Krueger H H A, Jaffe B. Stability of phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition. *J Phys Chem Solids*, 1964, 25: 659~674

(2000-01-13 收稿, 2000-04-07 收修改稿)