

电场诱导 PZST 陶瓷反铁电 - 铁电相变

杨同青¹ 刘 鹏² 翟继卫¹ 张良莹¹ 姚 焘^{1,2}

(1. 同济大学 2. 西安交通大学)

摘 要 研究了 PZST 陶瓷电场诱导反铁电 - 铁电相变。当外加电场大于相变临界参数 $E_{\text{AFE-FE}}$ 时, 样品由反铁电态诱导为铁电态, 并在宏观性能上产生突变: 极化强度和纵向应变分别由零跃变到大约 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 0.3%, 介电常数下降 50%。利用直流偏压原位 X 射线衍射表征了相变时晶格结构的变化, 结果表明, 伴随着相变的发生, 晶格结构由反铁电四方相转变为铁电三方相。

关键词 反铁电 电场诱导相变 陶瓷

分类号 TQ174

文章编号 1005-3093(2000)03-0321-04

ELECTRIC FIELD-INDUCED ANTIFERROELECTRIC-FERROELECTRIC PHASE TRANSITION OF PZST CERAMICS

YANG Tongqing^{1*} LIU Peng² ZHAI Jiwei¹ ZHANG Liangying¹ YAO Xi^{1,2}

(1. *Functional Materials Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092*

2. *Xi'an Jiaotong University*)

ABSTRACT Electric field-induced antiferroelectric-ferroelectric phase transition of PZST ceramics was studied. Upon application of an electric field $E_{\text{AFE-FE}}$, PZST ceramics undergoes an antiferroelectric to ferroelectric phase transform, associated with an abrupt change in macroscopic properties. Polarization and longitudinal strain increase suddenly from zero to $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 0.3% or so, respectively, and dielectric constant decreases 50% at phase transition. *In situ* X-ray diffraction patterns under different dc bias fields showed that the crystal structure changes from tetragonal antiferroelectric phase to rhombohedral ferroelectric phase.

KEY WORDS antiferroelectric, electric field-induced phase transition, ceramics

锆钛酸铅在高锆区利用锡的掺杂和替代, 可以形成 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Ti}_y)\text{O}_3$ 反铁电陶瓷 (简称 PZST)。在此区域通过 A 位或 B 位掺微量 La 或 Nb 等手段调整材料的化学配比, 或者改变温度, PZST 陶瓷可以具有反铁电态 (AFE), 铁电态 (FE) 以及顺电态 (PE), 并可利用外场诱导发生相互转变, 如电场诱导 AFE \rightarrow FE 相变, 压力诱导 FE \rightarrow AFE 相变等^[1]。铁电态中相邻子晶格的自发极化方向是同向平行排列的, 宏观极化强度不为零;

1999 年 8 月 9 日收到初稿; 2000 年 2 月 16 日收到修改稿。

本文联系人: 杨同青, 上海市 200092, 同济大学 (南校区) 功能材料研究所

* To whom correspondence should be addressed

反铁电态中相邻子晶格的自发极化方向是反向平行排列的,因而宏观净极化强度为零,但在一定电场作用下,子晶格反转,反铁电态可以被诱导为铁电态^[2].伴随着电场诱导结构相变,材料的极化强度发生跃变,并产生大的电致应变效应,这种应变性能在大位移驱动器、微位移器等方面具有广泛的应用前景^[3],因此对PZST反铁电陶瓷进行研究具有重要意义.

本文研究PZST陶瓷电场诱导AFE-FE相变导致的宏观性能上的变化.

实验 采用传统电子陶瓷工艺制备样品,掺微量La,化学配比为 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.08}\text{Sn}_{0.17})\text{O}_3$ (样品A)和 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.09}\text{Sn}_{0.16})\text{O}_3$ (样品B),位于三元系相图FE-AFE相界附近反铁电一侧^[4].相应元素的分析纯氧化物按一定化学配比称量并富质量分数为1%的Pb,混合球磨,烘干过筛后在900℃预烧2h;再经粉碎球磨,压成直径12mm的圆片,在1240℃Pb气氛中烧结2~4h.在样品的两面溅薄金或烧银作电极,以备性能测试.

电滞回线和应变回线的测量采用改进的Sawyer-Tower电路和电感测微仪同步进行,测试频率为0.39Hz的正弦波.高压电场由Trek Model 609A产生,最大输出电压为±10kV;微位移由DGS-6型数显电感测微仪测量,感度为0.01μm;全部数据由计算机采集.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.采用日本理学D/max-2400型X射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)对样品结构进行分析,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率 $5^\circ/\text{min.}$,用自制的样品架作变电场原位测试.

结果与讨论 图1给出了室温时样品A在不同外加交变电场强度下的电滞回线,从图1可见反铁电态与铁电态在交变电场作用下的相互转变过程.当所加电场小于临界电场 $E_{\text{AFE-FE}}$ 时(又称正向开关电场),样品宏观极化强度为零且变化不大,处于反铁电态,与其位于反铁电区域是一致的;随着所加电场的增大并超过临界电场 $E_{\text{AFE-FE}}$,样品的宏观极化强度发生突变,由较小值快速增大到 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上.这意味着在电场作用下,相邻子晶格发生反转,由反向平行排列转为同向平行排列,样品由反铁电态诱导为铁电态;电场再进一步增大,宏观极化强度逐渐达到饱和;而当电场减小并小于临界电场 $E_{\text{FE-AFE}}$ 时(又称反向开关电场),极化强度突降为零,这时样品由铁电态又重新回到反铁电态.

相变临界参数正向开关电场 $E_{\text{AFE-FE}}$ 的大小反映反铁电态的稳定程度:离相界越远,反铁电态越稳定,越难以被电场诱导为铁电态,因而 $E_{\text{AFE-FE}}$ 越大,反之 $E_{\text{AFE-FE}}$ 越小,对比样品B电滞回线测试结果可以

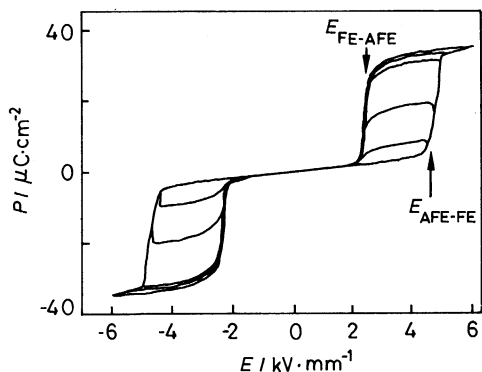


图1 样品 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.08}\text{Sn}_{0.17})\text{O}_3$ 在不同外加交变电场强度下的电滞回线
Fig.1 P - E hysteresis loops under different driving electric-fields for $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.08}\text{Sn}_{0.17})\text{O}_3$

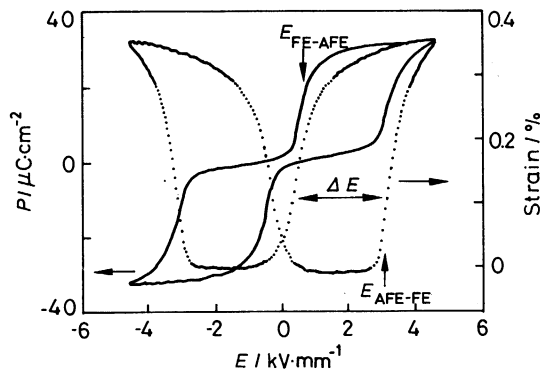


图2 样品 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.09}\text{Sn}_{0.16})\text{O}_3$ 电滞回线与纵向应变同步曲线
Fig.2 P - E and strain- E hysteresis loops for $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.09}\text{Sn}_{0.16})\text{O}_3$

验证这一结论. 反向开关电场 E_{FE-AFE} 的大小反映了电场作用下所诱导铁电态的稳定程度, 同样也与样品离相界的远近有关^[5].

图 2 给出了样品 B 电滞回线与应变回线同步测试结果. 可以看到, 宏观极化强度随电场的变化呈现出与样品 A 相似的特征, 由于其离相界较近, 因而正、反向开关电场的大小均小于样品 A 的相变临界值. 伴随着反铁电态与铁电态的相互转变及自发极化的跃变, 应变回线随电场近似地呈“矩形”变化, 并与电滞回线相对应. 当电场小于正向开关电场 E_{AFE-FE} 时, 应变量为零; 当电场增加并大于 E_{AFE-FE} 时, 伴随着宏观自发极化的突变, 应变由零跃变到 0.35% 左右, 对应于电场诱导的 AFE \rightarrow FE 相变; 当电场减小并小于 E_{FE-AFE} 时, 伴随着自发极化的消失, 应变又迅速回到初始状态, 对应于 FE \rightarrow AFE 相变. 这种具有 ON/OFF 应变特征的材料可用于数字式大位移驱动器^[6], 而在开关过程中存在的回滞 ΔE 则可通过组份来调节^[5].

在电场作用下, 介电常数的变化也呈现出可开关的特性, 并与电场诱导的 AFE-FE 相变相对应, 如图 3 所示, 图中箭头表示电场变化方向. 可以看到, 当电场大于 E_{AFE-FE} 时, 介电常数陡然减小, 减小的幅度约为 50%, 而在相变前和相变后的介电常数基本上不随电场变化; 当电场减小并小于 E_{FE-AFE} 时, 介电常数陡然增大, 又基本回到了原来状态.

在电场作用下, 宏观性能的突变必然与电场诱导相变所引起的材料内部微观结构变化相关联, 因此研究电场作用下材料微观结构的变化将有助于理解宏观性能的变化.

图 4 给出了样品 B 分别在不同直流偏置电场下利用自制的样品架, 所得到的原位 X 射线衍射谱.

图 4 表明, 未加偏压时样品 B 为四方相结构, 其中标有“●”为样品表面所溅金的衍射峰, 标有“○”为样品支架的衍射峰. 当电场分别为 $E_b=1\text{kV/mm}$ 和 2.5kV/mm 时, 衍射峰基本不变, 仍为四方相结构; 随着电场增大到 $E_b=4\text{kV/mm}$ 且大于样品 B 的正向开关电场时 ($E_{AFE-FE} \approx 3\text{kV/mm}$), 衍射峰发生了明显变化: 对应

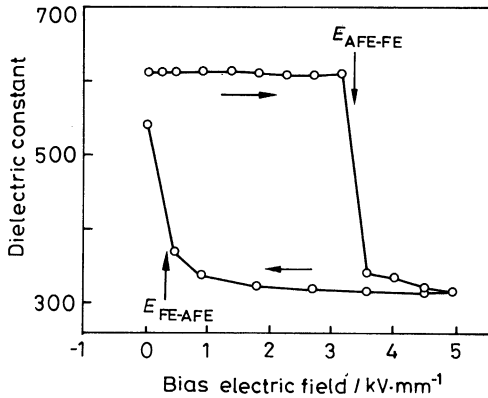


图 3 样品 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.09}\text{Sn}_{0.16})\text{O}_3$ 介电常数随偏置电场的变化

Fig.3 Dielectric constant vs dc bias fields for $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.09}\text{Sn}_{0.16})\text{O}_3$

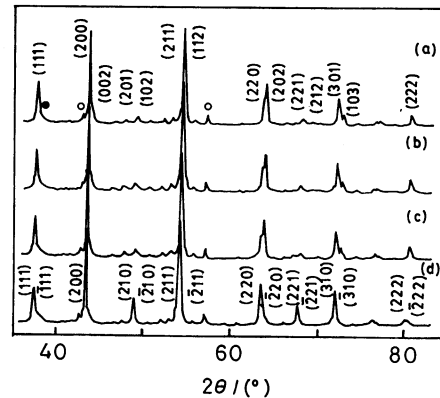


图 4 样品 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.09}\text{Sn}_{0.16})\text{O}_3$ 在不同偏置电场下的原位 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.75}\text{Ti}_{0.09}\text{Sn}_{0.16})\text{O}_3$ under different dc bias fields. (a) 0kV/mm ; (b) 1kV/mm ; (c) 2.5kV/mm ; (d) 4kV/mm

于四方相结构特征的衍射峰(002)、(202)、(103)等消失,而反映三方相结构特征的衍射峰(111)与 $(\bar{1}11)$ 、(222)与 $(\bar{2}22)$ 出现,其余三方相衍射峰峰位移动,峰距缩小,衍射峰增强,如(210)与 $(\bar{2}10)$ 等,表明在电场诱导下样品由四方对称性结构转变为三方对称性结构,这一结果从微观结构上进一步证实了电场诱导AFE \rightarrow FE结构相变的事实。

依据图中各衍射峰,用最小二乘法计算出样品B相变前后晶格常数的变化。相变前反铁电四方相晶格常数 $a_T=0.41397\text{nm}$, $c_T=0.41087\text{nm}$, $c_T/a_T=0.9925$ 小于1,相变后铁电三方相晶格常数 $a_R=0.41341\text{nm}$, $\theta=89.845^\circ$ (由于各轴夹角很接近 90° ,所以三方相也称伪立方)。可以看到在电场诱导下,晶格结构的变化将引起纵向(c轴方向,即电场方向)伸长,横向(a轴方向)缩短,铁电态的自发极化方向沿原立方晶胞的体对角线方向^[7]。

电场诱导下c轴的增大,反映在宏观性能变化上就是场诱应变效应。由于c轴的增大大于a轴的减小,相变后晶胞体积增大,表明铁电态的体积大于反铁电态的体积。根据相变前后晶格常数的变化,可以计算出样品B的纵向伸缩率为: $(a_R - c_T)/c_T=0.62\%$,体积变化率为: $\Delta V/V=0.35\%$,与文献报道的量值非常接近^[8],应该是晶格相变引起的相应宏观变化量的最大值。

根据对相界附近多个样品的测试结果,纵向应变量一般在0.3%左右,不超过0.6%,小于基于X射线衍射所得到的晶格常数变化量值,考虑到样品为无规则取向的多晶陶瓷,这一结果是合理的,尽管如此,这一应变量也比一般的逆压电效应大得多。

结 论 当外加电场大于相变临界参数 $E_{\text{AFE-FE}}$ 时,PZST陶瓷由反铁电态诱导为铁电态,晶格结构由四方相转变为三方相,导致c轴伸长,a轴缩短,并在宏观性能上产生突变。

参 考 文 献

- 1 D.Berlincourt, H.H.A.Krueger, B.Jaffe, J.Phys.Chem.Solids, **25**, 659(1964)
- 2 W.Y.Pan, Q.M.Zhang, A.Bhalla, L.E.Cross, J.Am.Ceram.Soc., **72**(4), 571(1989)
- 3 G.H.Haertling, Am.Ceram.Soc.Bull., **73**(1), 93(1994)
- 4 杨同青, 刘 鹏, 徐 卓, 张良莹, 姚 焱, 压电与声光, **20**(3), 196(1998)
- 5 杨同青, Pb(Zr, Sn, Ti)O₃ 反铁电陶瓷场诱相变性能研究. 博士论文, 西安交通大学 (1999)
- 6 G.Li, E.Furman, G.H.Haertling, Ferroelectrics, **188**, 223(1996)
- 7 L.Shebanov, M.Kusnetsov, A.Sternberg, J.Appl.Phys., **76**(7), 4301(1994)
- 8 C.T.Bue, J.C.Hicks, S.E.Park, S.Oshikawa, L.E.Cross, Appl.Phys.Lett., **68**(21), 2942(1996)