

## 等静压力及偏置电压下锆钛锡酸铅基 反铁电体的介电行为

戴中华, 姚熹, 徐卓

(西安交通大学电子材料与器件研究所, 710049, 西安)

**摘要:** 采用固态烧结工艺制备了位于反铁电(AFE)/铁电(FE)相界附近的  $\text{PbLa}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PLZST)反铁电陶瓷样品. 通过测定样品的相对介电常数及损耗与各种参量的关系, 得到了等静压力及偏置电压对反铁电体铁电/反铁电相变及反铁电/顺电(PE)相变温度影响的规律. 研究发现: 极化了的 PLZST 反铁电材料在一定等静压力的作用下, 随着偏置电压的增加其峰值相对介电常数增大, 相对介电常数最大值对应的温度降低, FE/AFE 转变温度上升, AFE/PE 转变温度下降; 当等静压力为 0.1 MPa 时, 单位偏置电压引起的居里点变化率为  $-1^\circ\text{C}/\text{kV}$ , 单位偏置电压引起的 FE/AFE 相变温度变化率为  $5.2^\circ\text{C}/\text{kV}$ , 当等静压力为 60 MPa 时, 分别为  $-2.2^\circ\text{C}/\text{kV}$  和  $3^\circ\text{C}/\text{kV}$ .

**关键词:** 反铁电体; 等静压力; 偏置电压

**中图分类号:** TQ174.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)02-0228-04

## Dielectric Behavior of Antiferroelectric Lead Lanthanum Zirconate Titanate Stannate Ceramics under Bias Voltage and Hydrostatic Pressure

Dai Zhonghua, Yao Xi, Xu Zhuo

(Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Antiferroelectric  $\text{PbLa}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PLZST) ceramics sample near the ferroelectric (FE)-antiferroelectric (AFE) phase boundary are prepared by a traditional solid-state reaction process. The influences of the bias voltage and hydrostatic pressure on FE/AFE and AFE/PE phase transition and transition temperature of these PLZST ceramics obtained by measuring the relation between the relative dielectric constants and loss and various parameters of samples. It is found that under certain hydrostatic pressure, the dielectric constants of polarized antiferroelectric PLZST increase, and the temperature corresponding to the maximum of relative dielectric constants decreases with increasing bias voltage. At the same time, the FE/AFE transition temperature increases and AFE/PE transition temperature decreases. Under the hydrostatic pressure of 0.1 MPa, the change rate of Curie temperature caused by unit bias voltage of this ceramics is  $-1^\circ\text{C}/\text{kV}$  and the change rate of FE/AFE transition temperature caused by unit bias voltage is  $5.2^\circ\text{C}/\text{kV}$ ; under the pressure of 60 MPa, are  $-2.2^\circ\text{C}/\text{kV}$  and  $3^\circ\text{C}/\text{kV}$  respectively.

**Keywords:** antiferroelectric ceramics; hydrostatic pressure; bias voltage

掺入 La 离子的  $\text{PbLa}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  陶瓷 (PLZST) 具有丰富的相结构, 在不同的条件下可以以反铁电(AFE)态、铁电(FE)态或顺电(PE)态等不同结构形式存在. 反铁电体的反铁电态、铁电态以

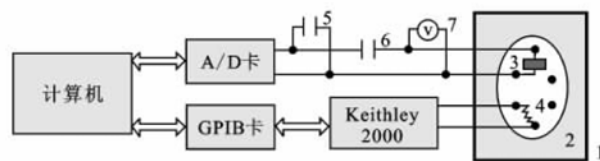
及顺电态在热力学上的自由能是非常接近的,相互间易于在温度、电场和应力的诱导下发生转变.诱导相变的方式可以是温度诱导相变、压力诱导相变或者电场诱导相变.研究该类反铁电/铁电材料在单独电场作用下或者单独等静压力作用下随温度变化的相变及介电性能的报道很多<sup>[1-6]</sup>,这些研究表明,反铁电 PLZST 陶瓷能够在外电场下诱发反铁电向铁电相的转变,伴随相变体积发生较大变化,纵向应变最高可达到 0.87%,在压力诱导下的铁电/反铁电相变可在很短的时间内突然释放能量,可以用作能量转换材料.然而,对于 PLZST 陶瓷同时在等静压力及偏置电压作用下的研究则很少<sup>[7]</sup>.本文在研究对象上同时引入可以变化的偏置电压、等静压力及温度 3 个外场,得到等静压力对不同偏置电压下及偏置电压对不同的等静压力下反铁电陶瓷材料的相变及介电性能的影响规律,并对这些规律作出了解释.

## 1 实验

实验选取  $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.67}\text{Sn}_{0.23}\text{Ti}_{0.10})\text{O}_3$  作为研究的样品,其成分位于 PLZST 相图 FE/AFE 相界附近的反铁电一侧.样品采用传统的固态烧结工艺,在 1 250 °C 烧结而成,X 射线衍射表明样品为纯钙钛矿结构,烧结后的质量密度为 7.8 g/cm<sup>3</sup>.将材料制作成厚度  $D=0.5$  mm、直径  $\phi=10$  mm 的样品,涂上银电极后在 1.2 kV 电压下极化为铁电态.用 ZJ-2 型准静态测试仪测量极化样品的压电系数  $d_{33}$ .

偏置电压下的等静压测试系统如图 1 所示.等静压力是通过  $1.20 \times 10^5$  kg 四柱双缸液压机双向加压而获得的,同步箍紧式活塞圆筒型高压装置可产生最高为 3 GPa 的流体等静压力.液压油作为液体传压介质.压力腔内装有锰铜丝作为压力计,通过 Keithley 万用数字表测量锰铜丝电阻随压力的变化,从而确定等静压力值,可精确测量到 1 MPa,相对误差小于 0.2%.为了研究直流偏置电压对材料相变压力的影响,在该测试系统中引入一个直流电源(PS350/01,Stanford Research Systems 公司生产).介电温谱测试用 HP4274ALCR 表和一个外加  $-5 \sim 5$  kV 直流高压源及隔直电路,并配合保护电路以防止样品击穿时隔直电容放电损坏仪器.为了提高测量精度,测量采用四线制,测量前进行校准,以去除引线误差和剩余电容的影响.

测试介电性能时,在压腔内接入一个小电炉,可



1:液压机;2:上活塞;3:样品;4:锰铜丝;5:采样电容  $C_1$ ;6:隔直分压电容  $C_2$ ;7:直流电压源;GPIB卡:数据采集卡

图1 偏置电压下的等静压测试系统示意图

使传压介质和样品同时从室温加热到 200 °C 以上.采用计算机控制的 HP4274ALCR 测试系统,上活塞的引出线要加屏蔽,接近试样的未屏蔽引线也要尽可能地短.测试选取 1 kHz、10 kHz、100 kHz 3 个不同的频率.

## 2 结果与讨论

图 2 是极化过的样品随压力变化的介电常数及损耗曲线图.可以看出,在 200 MPa 之前,随着压力的增大,相对介电常数  $\epsilon_r$  逐渐增大,压力超过 200 MPa 以后  $\epsilon_r$  迅速增大,压力为 264.6 MPa 时  $\epsilon_r$  的值达到 953,然后随着压力增加逐渐下降.介电损耗  $\tan\delta$  在 230 MPa 时出现一个峰值后迅速降低并呈下降趋势.这是由于压力为 200 MPa 之前样品处于极化的铁电态,其介电常数是随着压力逐渐增加的,压力在 200~264.6 MPa 之间时发生铁电态向反铁电态的转变,介电常数迅速增加,随后样品处于反铁电态,介电常数随着压力的增加而逐渐降低.

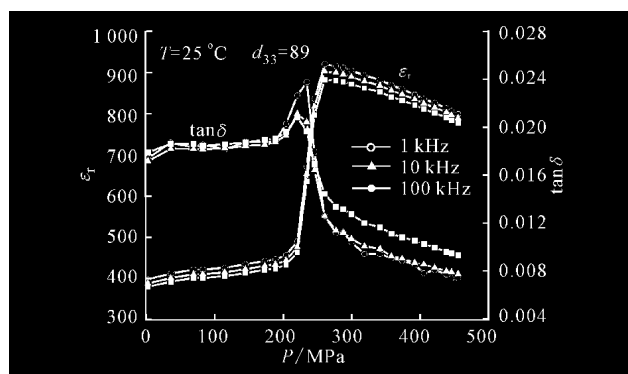
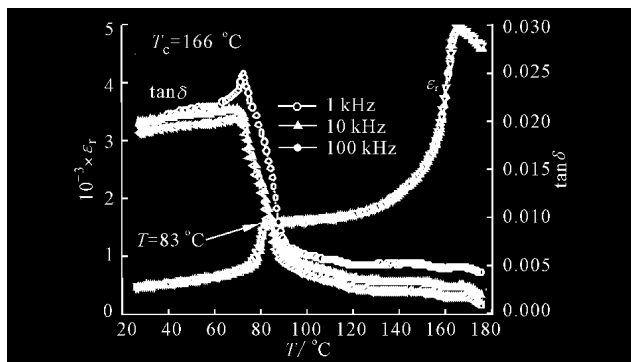


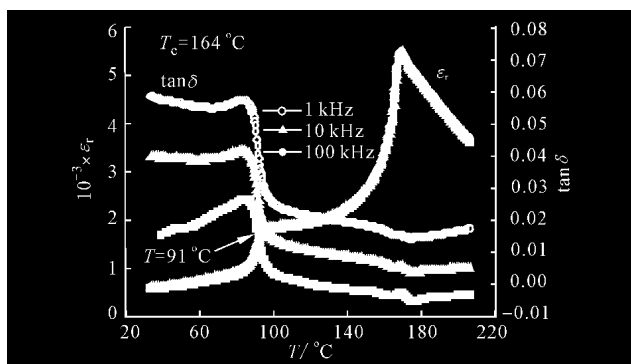
图2 随压力变化的介电常数及损耗曲线图

考虑到极化样品在室温(25 °C)时的 FE/AFE 转变压力在 200 MPa 左右,故选择 0.1 MPa 与 60 MPa 两个确定的压力,偏置电压选择 0 V、150 V、250 V,做介电性能与温度关系的实验,结果如图 3、图 4 所示.由图 3 可以看出,在 0.1 MPa 等静压力下,随着偏置电压的增大,FE/AFE 相变温度  $T_c$  逐渐增加,而相对介电常数峰值温度  $T_c$  逐渐降低.相对介电常数的最大值  $\epsilon_{\max}$  逐渐增加,由偏置电压

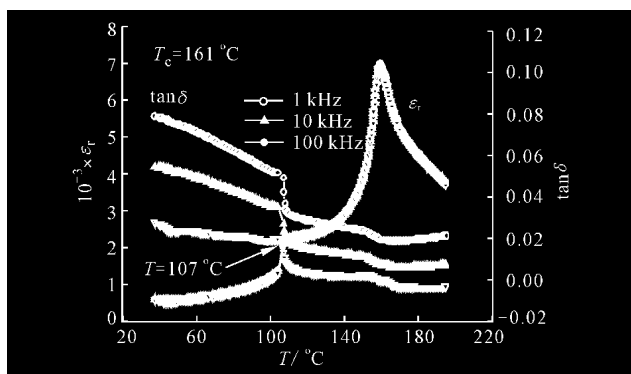
为0 V时的4 947增加到偏置电压为150 V时的5 213,再到250 V时的7 115.



(a)  $V_p=0$  V



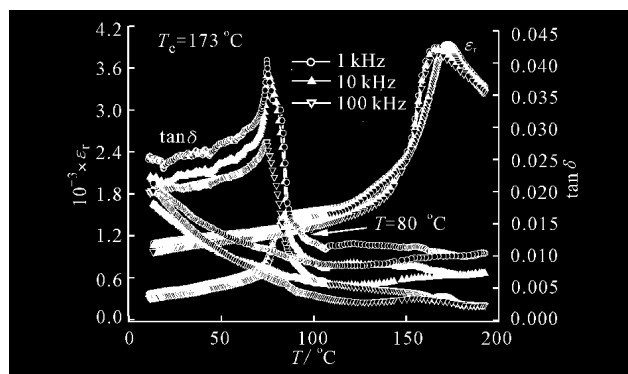
(b)  $V_p=150$  V



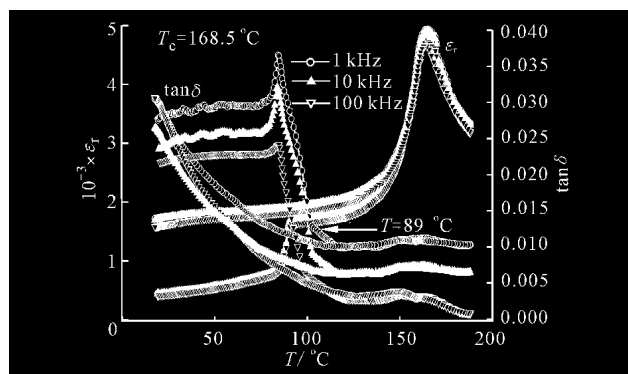
(c)  $V_p=250$  V

图3  $P=0.1$  MPa时样品的介电性能与温度的关系

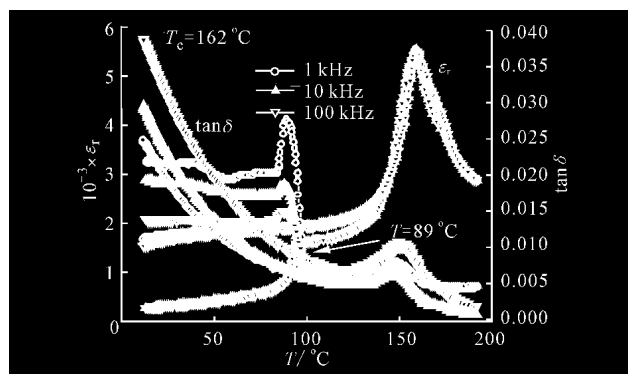
在60 MPa的压力下(见图4),随着偏置电压的增大,居里峰变得更加尖锐,同时反铁电态下的相对介电常数值变化很明显,即偏置电压越大,反铁电态下的相对介电常数值越大.以FE/AFE转变发生时的位置做比较,相对介电常数由偏置电压为0 V时的1 460增加到偏置电压为150 V时的1 724,再到250 V时的1 836.居里点处的 $\epsilon_{\max}$ 值逐渐增大,由0 V偏置电压时的3 750到150 V时的4 756,再到250 V时的5 668,而铁电相的 $\epsilon_r$ 值基本上没有什么变化.同



(a)  $V_p=0$  V



(b)  $V_p=150$  V



(c)  $V_p=250$  V

图4  $P=60$  MPa时样品的介电性能与温度的关系

时,在60 MPa下,不同偏置电压下的降温阶段介电常数与温度关系曲线是不一样的.0 V偏置电压状态下的降温温谱曲线与升温曲线有交点,即在升温阶段的反铁电温区,降温过程的 $\epsilon_r$ 比升温过程的有所下降,而在150 V及250 V偏置电压状态下,降温过程的 $\epsilon_r$ 比升温过程的高,偏置电压显著增加了反铁电陶瓷的 $\epsilon_r$ .这是由于在电场的作用下,反铁电区域有少量铁电畴的存在,铁电畴与反铁电畴之间的相互耦合,对介电常数产生了贡献,导致介电常数的增大.加上偏置电场后,介电损耗由“峰”转变为阶梯式下降,反映出电场对损耗的抑制作用.

在 60 MPa 的等静压力作用下,0 偏置电压时的热滞为 7 °C,表明该相变为一相变. 150 V 时热滞为 2 °C,250 V 时热滞几乎为 0. 偏置电压有将反铁电体从一级相变向二级相变转变的趋势. 随着偏置电压的增加,居里峰越来越尖锐,而压力对其影响是等静压力越大,AFE/PE 相变峰变得更宽,且峰值相对介电常数  $\epsilon_{\max}$  更小,偏置电压和等静压力的影响是相反的.

对比样品在不同偏置直流电场及等静压力作用下的介电曲线,可以看出:在一定的等静压力作用下,随着正向电场的增加,FE/AFE 相变温度逐渐上升,AFE/PE 相变温度下降,即偏置电压减小了样品的反铁电区域. 不同的等静压力下,偏置电压对 FE/AFE 相变温度的影响是一致的. 这也和 Yang 的 PZST 系反铁电体的实验现象是一致的<sup>[4]</sup>,而对于弛豫铁电体来说,却是相反的规律<sup>[7-8]</sup>.

相对介电常数的大小与材料的特性及外界环境的温度等有着密切的关系,在外场的作用下,和外场也有很大的关系. Lines 认为电场下 BaTiO<sub>3</sub> 的介电性能对温度的线性(居里-外斯)依赖性占主要地位<sup>[9]</sup>,对电场的依赖则根据电场的强弱不同而有所不同,低电场下铁电行为与  $E^2$  有关,高电场下与  $E^{2/3}$  有关,对本文研究的反铁电 PLZST 体系,其介电常数为

$$\epsilon^{-1} = \beta(T - T_0) \left[ 1 + \frac{3\gamma}{\beta(T - T_0)^3} \right] \quad (1)$$

在较强电场下,一阶非线性项占主要地位时则有

$$\epsilon^{-1} = -\beta(T - T_0) + 3(\gamma E^2)^{1/3} \quad (2)$$

式中: $\epsilon$  是介电常数; $T_0$  为居里-外斯温度; $E$  为电场强度; $\beta$  为与温度相关的系数; $\gamma$  为与电场强度相关的系数.

图 5 显示等静压力和偏置电压对铁电/反铁电相变及反铁电/顺电相变温度的影响. 等静压力为 0.1 MPa 时  $dT_c/dE=1$  °C/kV,  $dT_{F/A}/dE=5.2$  °C/kV(其中  $T_{F/A}$  为铁电/反铁电转变温度);60 MPa 时的  $dT_c/dE=2.2$  °C/kV,  $dT_{F/A}/dE=3$  °C/kV. 等静压力越大,则  $dT_c/dE$  越大,  $dT_{F/A}/dE$  越小. 很显然,等静压力和偏置电压对  $T_c$  和  $T_{F/A}$  的影响是相反的. 根据软模理论,铁电相变的产生联系于布里渊区中心某个光学横模的软化,为长程力所驱动,而反铁电相变的产生联系于布里渊区边界某个光学横模的软化,为短程作用力所驱动<sup>[6]</sup>,它们之间的关系可以用下式表述

$$\omega_T^2 = (1/\mu)[F_L - F_S + \gamma T] \quad (3)$$

式中: $\omega_T$  是光学软模频率; $\mu$  是简约品质; $F_S$  是短程作用力; $F_L$  是长程作用力. 反铁电体中相邻子晶格是反向极化耦合的,因而短程作用力占主导地位. 施加电场可增强长程库仑作用力,而施加应力可增强短程作用力,由于电场、应力所起的作用不同,因而表现出对相变的不同影响.

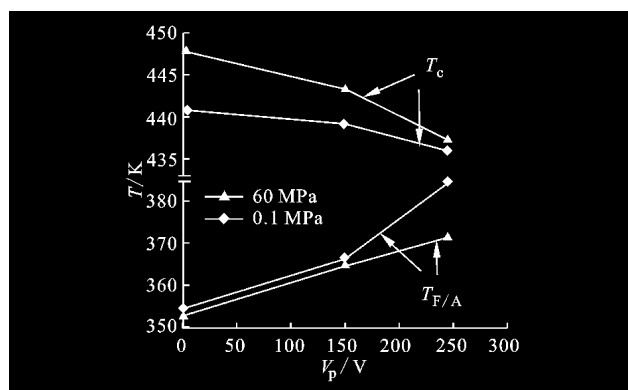


图5 偏置电压及压力对  $T_c$  及  $T_{F/A}$  的影响

### 3 结 论

(1) 在偏置电压的作用下,居里峰变得更加尖锐,峰值介电常数增大,介电频率弥散减弱,而等静压力的影响则相反;

(2) 偏置电压有利于铁电相的稳定,而等静压力有利于反铁电相的稳定;

(3) 等静压力越大,偏置电压对反铁电/顺电相变温度的影响越敏感,而对铁电/反铁电相变温度的影响越不敏感.

### 参考文献:

- [1] Pan W Y, Pan C Q, Zhang Q M, et al. Large displacement transducers based on electric field forced phase transitions in the tetragonal (Pb<sub>0.97</sub>La<sub>0.02</sub>) (Ti, Zr,Sn)O<sub>3</sub> family of ceramics [J]. J Appl Phys, 1989, 66 (12):6014-6023.
- [2] Shebanov L, Kusnetsov M, Sternberg A. Electric field-induced antiferroelectric-to-ferroelectric phase transition in lead zirconate titanate stannate ceramics modified with lanthanum [J]. J Appl Phys, 1994, 76 (7): 4301-4304.
- [3] Seung E P, Ming J P, Kelley M, et al. Electric field induced phase transition of antiferroelectric lead lanthanum zirconate titanate stannate ceramics [J]. J Appl Phys, 1997, 82(4): 1798-1804.
- [4] Yang P, Payne D A. The effect of external field sym-

- metry on the anti-ferroelectric-ferroelectric phase transformation [J]. J Appl Phys, 1996, 80 (7):4001-4005.
- [5] Sani A, Hanfland M, Levy D. Pressure and temperature dependence of the ferroelectric-paraelectric phase transition in  $\text{PbTiO}_3$  [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2002, 167(2): 446-452.
- [6] Samara G A. Pressure as a probe of the glassy properties of compositionally disordered soft mode ferroelectrics:  $\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12}\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$  (PLZT 12/40/60) [J]. J Appl Phys, 1998, 84(5): 2538-2543.
- [7] Samara G A, Venturina E L. Dielectric properties and phase transitions of  $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.905}(\text{PbTiO}_3)_{0.095}$ : influence of pressure [J]. Phys Rev: B, 2001, 63(18): 184104.
- [8] 张勇, 桂红, 桂治轮, 等. 直流偏压对 PMZNT 弛豫铁电陶瓷介电性能的影响 [J]. 无机材料学报, 1998, 13(2):235-238.
- Zhang Yong, Gui Hong, Gui Zhilun, et al. Effects of DC bias on the dielectric properties of PMZNT relaxor ferroelectrics [J]. Journal of Inorganic Materials, 1998, 13(2):235-238.
- [9] Lines M E, Glass A M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials [M]. Oxford: Clarendon Press, 1977:221.

(编辑 刘杨)