

Pb(Zr,Sn,Ti)O₃ 反铁电陶瓷的低温相变 扩散与极化弛豫

刘 鹏¹⁾ 杨同青²⁾ 张良莹^{2B)} 姚 熹^{2B)}

¹⁾ 陕西师范大学物理系, 西安 710062)

²⁾ 同济大学功能材料研究所, 上海 200092)

³⁾ 西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049)

(2000 年 5 月 2 日收到)

用弱场介电温谱、热释电流谱、强场电滞回线和变温 X 射线衍射谱研究了微量 La 掺杂 Pb(Zr,Sn,Ti)O₃ (PZST)反铁电(AFEt)陶瓷在 -100—180℃ 温区内的结构与电学特性. 弱场介电温谱显示, AFEt 陶瓷在低温段 (-100—50℃) 呈现介电频率弥散(0.1—100kHz)和扩散型相变的特征, 而变温 X 射线衍射谱却表明材料在这一温区内保持四方相结构, 低温下经强场作用后, AFEt 被诱导为亚稳三方铁电态, 介电频率弥散消失. 基于多元复杂化合物的组分起伏理论, 讨论了 PZST AFEt 陶瓷的相变扩散与极化弛豫新现象.

关键词: Pb(Zr,Sn,Ti)O₃ 反铁电陶瓷, 反铁电弛豫, 相变, 变温 X 射线衍射

PACC: 7780, 6470

1 引 言

对于一个化学组成复杂、在同一晶位上有多种离子共同占位的复合钙钛矿铁电体, 其化学组成和晶体结构在纳米线度上通常是不均匀的^[1], 这就使得正常铁电-顺电相变温度(居里温度)扩展为一个相变温区(居里温区), 在材料中形成极化形为不同的微区(极性微区或微畴), 微区的存在使得材料在弱场中发生极化弛豫, 正常铁电体便演化为弛豫型铁电体. 弛豫型铁电体将互不相关的铁电现象与弛豫现象联系起来, 反映了复杂体系内纳米线度组分和结构的非均匀特征. 由于此类材料不仅有很高的科学研究价值, 而且在高介电常数电容器、致动器等领域有许多重要用途, 近年来一直是凝聚态物理学和材料领域的研究热点^[2].

是否存在弛豫型反铁电体? Randl^[3]认为, 对于电畴尺度小于 2nm 的反铁电体和电畴尺度大于 100nm 的常规铁电体, 不会出现低频极化弛豫现象, 而只有有序畴在 2—50nm 之间才能成为弛豫型铁电体. 但是, 近年来的研究却突破了 Randl 根据电畴尺度对常规铁电、弛豫型和反铁电体的划分, 发现了有序畴大于 100nm 的弛豫型铁电体^[4], 而其他研究者分别在高镧含量的 (Pb_{1-3x/2}La_x) (Zr,Sn,Ti)O₃ 和 (Pb_{1-3x/2}La_x) (Zr,Ti)O₃ 系统中

分别发现了反铁电极化弛豫现象^[5,6], 拓宽了弛豫型铁电体的研究范围. 本文报道在微量 La 掺杂 Pb(Zr,Sn,Ti)O₃ (PZST) 中低温 (-100—50℃) 段观察到的反铁电陶瓷介电频率弥散与相变扩散新现象, 并用热释电流谱、强场电滞回线和变温 X 射线衍射谱对这种材料的电学性能与结构进行表征.

2 实 验

研究试样的化学组成为 (Pb_{0.97}La_{0.02}) (Zr_xSn_yTi_z)O₃, 位于 PZST 系相图中三方铁电 (FE_R) / 四方反铁电 (AFEt) 相界附近的 AFEt 一侧^[7], 采用标准电子陶瓷工艺制备试样, 相结构检测用 Rigaku D/max-2400 阳极转靶 X 射线衍射 (XRD) 仪, 自制的样品架可作室温到 180℃ 之间连续升温测试, 室温以下的相结构是由固定在装有液氮的容器壁上样品架上进行的; 厚 0.7mm 的陶瓷片施加 Ag 电极, 烘干后作电学性能测试. 介电常数和介电损耗用 HP4274ALCR 介电温谱测试系统, 频率从 100Hz 到 100kHz, 温度从 -100 到 180℃ 连续升温, 升温速率为 3℃/min; 采用 Byer-Roundy 方法测量试样发生铁电-反铁电相变时的去极化电流, 微电流由 HP4140B 微电流计 (PA-Meter/DC Voltage) 测定, 升温速率为 3℃/min, 所有数据均由计算机采集.

3 结果与讨论

3.1 PZST 反铁电陶瓷的低温相结构与介电性质

图 1 给出频率从 100Hz 到 100kHz, 弱场下的介电常数 ϵ 和损耗角正切 $\tan\delta$ 随温度的变化关系. 在 $-100\sim 50^\circ\text{C}$ 的温区内, ϵ 和 $\tan\delta$ 均呈现介电频率色散的特征. ϵ 的频率弥散随温度的升高而逐渐减弱, $\tan\delta$ 在很宽的温区内逐渐下降, 呈现出类似于弛豫型铁电体所特有的扩散相变特征; 在高温段 T_C 处, 反铁电-顺电相变引起 ϵ 增大, $\tan\delta$ 减小. 这里感兴趣的是低温段的介电性质异常行为, 它是起因于低温铁电相还是 PZST 反铁电陶瓷内更为深入的微区结构信息, 尚不清楚. 为了弄清这一问题, 对

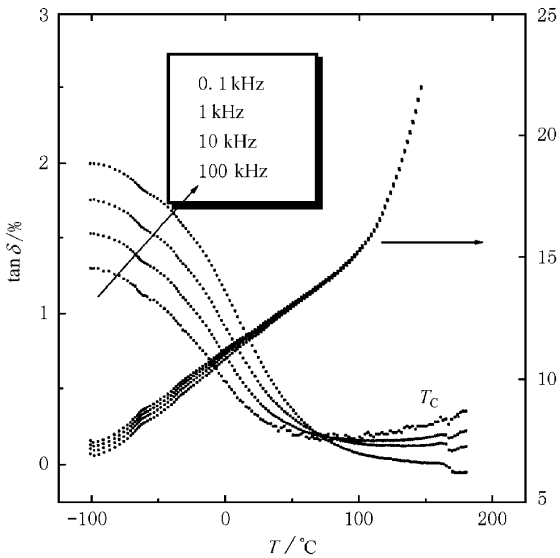


图 1 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.16}\text{Ti}_{0.09})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷的低温介电频率弥散与扩散相变

电常数 ϵ 和损耗角正切 $\tan\delta$ 随温度的变化关系. 在 $-100\sim 50^\circ\text{C}$ 的温区内, ϵ 和 $\tan\delta$ 均呈现介电频率色散的特征. ϵ 的频率弥散随温度的升高而逐渐减弱, $\tan\delta$ 在很宽的温区内逐渐下降, 呈现出类似于弛豫型铁电体所特有的扩散相变特征; 在高温段 T_C 处, 反铁电-顺电相变引起 ϵ 增大, $\tan\delta$ 减小. 这里感兴趣的是低温段的介电性质异常行为, 它是起因于低温铁电相还是 PZST 反铁电陶瓷内更为深入的微区结构信息, 尚不清楚. 为了弄清这一问题, 对

PZST 的低温下的相结构、强场极化行为, 以及极化前、后的弱场介电性质作进一步的对比研究.

图 2 为该样品在 $-50\sim 180^\circ\text{C}$ 温区内的 XRD 谱. 在 -50°C 的低温段 (200) (002) 衍射峰分裂明显, 表明材料仍是四方相 (反铁电), 而没有出现三方相 (铁电). 而且四方相的晶格畸变 (a/c 比) 随温度降低而增大. 在 180°C 转变为立方顺电相. 另外, 在低温段的 XRD 谱中除了可被标定为四方相的主峰外, 还出现反铁电超晶格衍射.

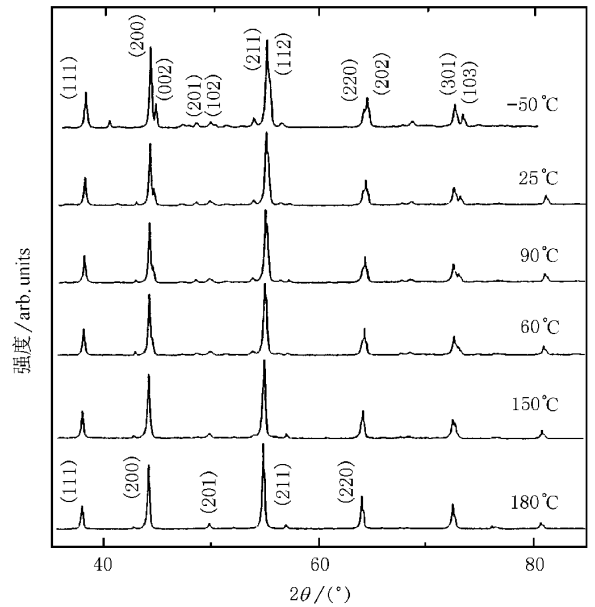


图 2 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.16}\text{Ti}_{0.09})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷的变温 XRD 谱图

3.2 强场电滞回线与亚稳三方铁电态-反铁电相变去极化热释电流谱

图 3 给出不同温度下的强场电滞回线. 在 -30°C 下 (图 3(a)), 当初始外加电场强度 E 小于某一临界

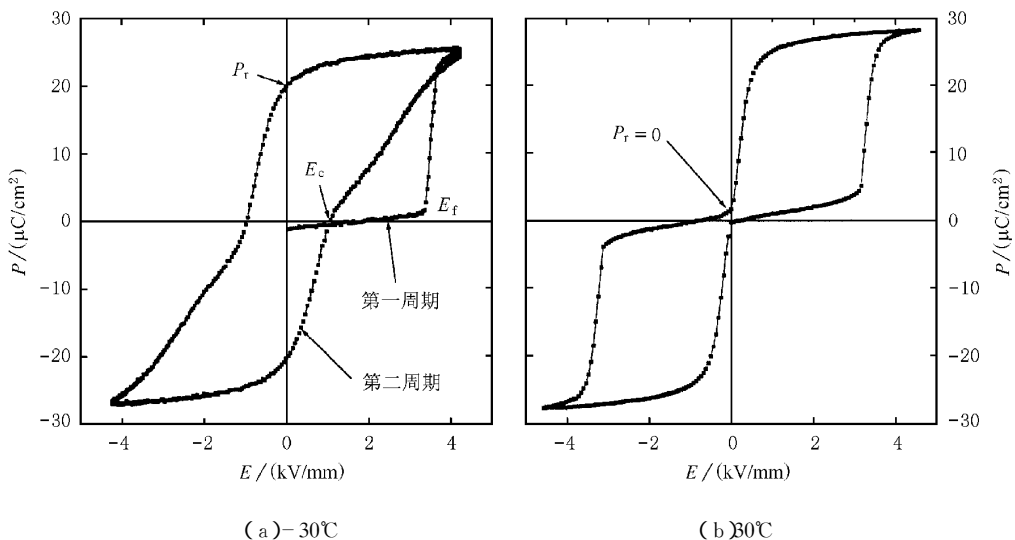


图 3 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.16}\text{Ti}_{0.09})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷在不同温度下的电滞回线

场 E_f 时,极化强度 P 随 E 线性变化, E 增大到 $E_f = 3.2 \text{ kV/mm}$ 时发生反铁电-铁电场诱相变, P 突然增大到 $25 \mu\text{C/cm}^2$. 从第二周期开始,具有铁电单电滞回线(剩余极化强度 $P_r = 20 \mu\text{C/cm}^2$);在高温段,图 3(b)为常规的反铁电双电滞回线($P_r = 0$). 因此,反铁电在低温下可被外电诱导为亚稳三方铁电态(MFE). 此铁电态对外界作用很敏感,在温度或应力场的作用下又会向 AFE_t 转变^[8]. 其中,应力诱导亚稳三方铁电态-反铁电相变所释放出的大电流可用于引燃引爆装置. 温度诱导的亚稳三方铁电态-反铁电相变如图 4 所示,在 $T_{FA} = 28^\circ\text{C}$ 处形成一强度为 20 nA 、宽约 50°C 的去极化电流峰. 对此峰积分,

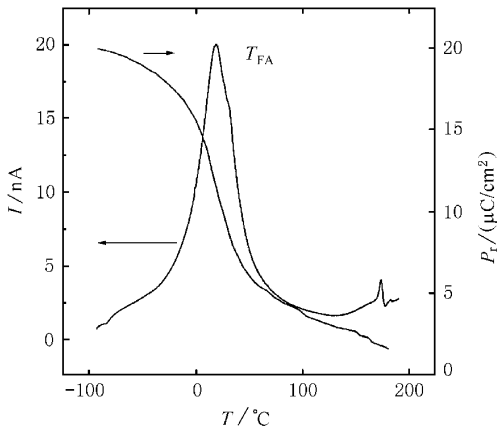


图 4 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}_{0.16}\text{Ti}_{0.09})\text{O}_3$ 的诱导铁电-反铁电相变热释电流谱

得到 P 在很宽的温区从 $20 \mu\text{C/cm}^2$ 下降到零,也具有扩散相变的特征. 此热释电流峰对直流偏压很敏感,可对其进行调控^[9].

上述实验结果表明 (1) PZST 反铁电陶瓷在低温段是四方反铁电相 (2) 弱场介电温谱在低温段存在频率弥散,因此是反铁电弛豫现象 (3) 强场下可被诱导为亚稳铁电态.

反铁电体是与铁电体类似,并有许多共同特征的固体电介质,但反铁电体是由反向极化的两套子晶格构成的,因此对外净电矩为零. 反向极化的反铁电状态可在外电场诱导下转变为铁电状态,从而形成反铁电体所特有的双电滞回线. 在微量 La 掺杂的 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ 反铁电体中, B 位可同时被 $\text{Zr}^{+4}, \text{Ti}^{+4}, \text{Sn}^{+4}$ 三个离子占位,必然存在纳米线度上的组分非均匀^[1],在材料内部将形成不同组分的成分富集区,其中组分含量在 90% 以上 PbZrO_3 和 PbSnO_3 形成了四方相反铁电基体,而 PbTiO_3 富集区是存在于其中的铁电极性微区(或微畴). 微区的线度很小,不能被 XRD 所检测,图 2 的 XRD 谱中呈现四方相的结构特征. 极性微区“镶嵌”于反铁电基体内,与基体间有电和弹性的相互作用.

在弱交流电场下,极性微区的“呼吸”运动引起了图 1 的介电频率色散^[10];当温度升高时,这些微区(或微畴)将向反向极化的 AFE_t 转变,引起 $\tan\delta$ 减小,并在很宽的温区内呈扩散相变的特征(图 1).

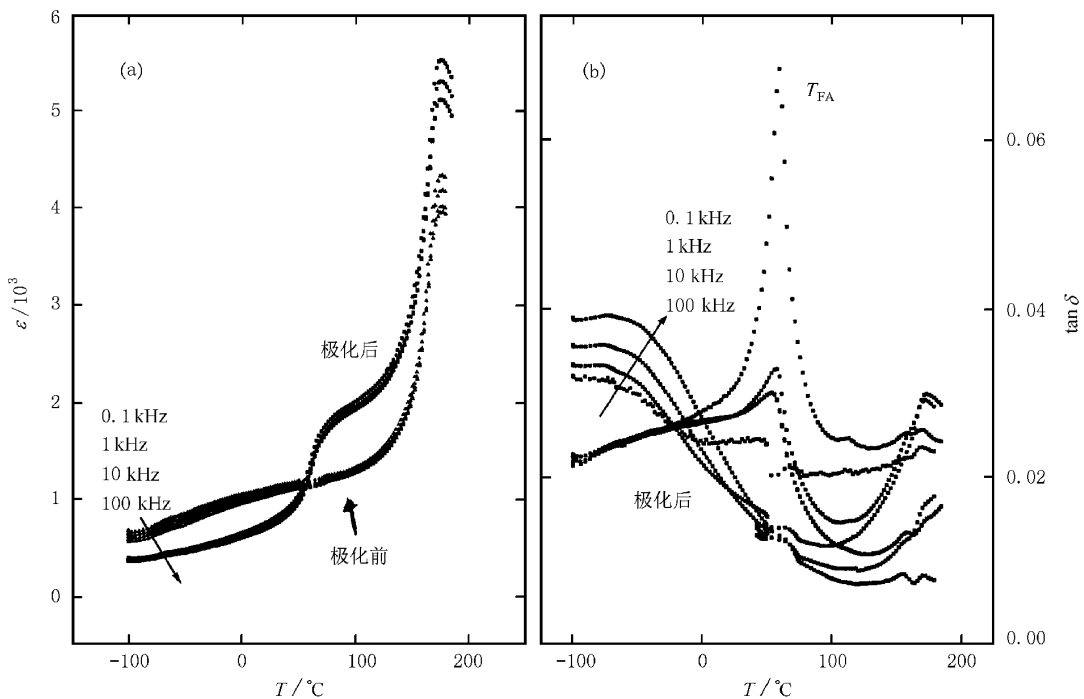


图 5 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.24}\text{Ti}_{0.11})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷在低温极化前、后的介电温谱 (a) 为介电常数 (b) 为损耗角正切

经强电场(5kV/mm)作用后,AFE_t 转变为亚稳三方铁电态(图 3(a)),同时,AFE_t 基体内的极性微区(或铁电畴)也被诱导为铁电畴.由于极化试样的极性微区已消失,图 5 中另一组分为($\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.24}\text{Ti}_{0.11}\text{O}_3$)的反铁电陶瓷经强场极化后 ϵ 和 $\tan\delta$ 在低温段均减小,同时频率弥散消失.这一结果进一步证明了上述微结构模型的正确性.极化亚稳三方铁电态在温度升高时又向 AFE_t 态转变,在相变点 T_{FA} 处 ϵ “台阶”型增大, $\tan\delta$ 出现一尖锐峰,是常规的铁电-反铁电一级相变.

4 结 论

用弱场介电温谱、热释电流谱、强场电滞回线和变温 X 射线衍射谱综合研究了微量 La 掺杂 PZST 反铁电陶瓷在 -100—180℃ 温区内的结构与电学特性.观察到 PZST 反铁电陶瓷的低温相变扩散与介电频率弥散,即反铁电弛豫新现象.并与材料在低温下的亚稳态相伴随,它起源于 PZST 复合钙钛矿反铁电陶瓷中纳米线度组分非均匀形成的极性微区

(或微畴).

- [1] G. A. Smolenski, A. I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Solid State*, **1**(1959),1429.
- [2] R. F. Service, *Science*, **275**(1997),1878; H. X. Fu, R. E. Cohen, *Nature*, **403**(2000),281.
- [3] C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. Shrout, L. E. Cross, *J. Mater. Res.*, **5**(1990),829.
- [4] M. A. Akbas, P. K. Davies, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(1997),2933.
- [5] X. H. Dai, Z. Xu, J. F. Li, D. Viehland, *J. Mater. Res.*, **11**(1996),626.
- [6] P. Liu, T. Q. Yang, Z. Xu, L. Y. Zhang, X. Yao, *Chinese Science Bulletin*, **43**(1998),961.
- [7] D. Berlincourt, *IEEE Transaction on Sonic and Ultrasonics*, **Su-3**(1968),116.
- [8] Z. Xu, T. Q. Yang, P. Liu, L. Y. Zhang, X. Yao, *Ferroelectrics*, **229**(1999),103.
- [9] T. Q. Yang, P. Liu, Z. Xu, L. Y. Zhang, X. Yao, *Ferroelectrics*, **230**(1999),483.
- [10] Z. Y. Cheng, Ph. D. Theses, Xi'an Jiaotong University (Xi'an,1995) [程忠阳,博士学位论文,西安交通大学(西安,1995)].

INVESTIGATION OF DIFFUSED PHASE TRANSITION AND POLAR RELAXATION IN $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ ANTIFERROELECTRIC CERAMICS

LIU PENG¹⁾ YANG TONG-QING²⁾ ZHANG LIANG-YING²⁾ YAO XI²⁾

¹⁾ Department of Physics, Shaanxi Teachers University, Xi'an 710062, China)

²⁾ Laboratory of Functional Materials Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

³⁾ Laboratory of Electronic Materials Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 2 May 2000)

ABSTRACT

Microstructure and electrical properties of lanthanum-modified $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZST) antiferroelectric (AFE) ceramics have been investigated by weak field dielectric, pyroelectric response, strong field polarization, and X-ray diffraction (XRD) techniques at different temperatures. Diffused phase transition and dielectric frequency dispersion (0.1—100kHz) have been observed within the temperature range of -100—50℃. However, XRD indicates that AFE ceramics are of tetragonal phase within the above-mentioned temperature range. Under a strong electric field, AFE_t will be switched to a metastable ferroelectric (MFE) state, accompanying with the disappearance of dielectric frequency dispersion. Then the MFE state changes to AFE state again as temperature increases, producing a strong pyroelectric current peak. A new model considering compositional fluctuation on a nanometer scale in PZST antiferroelectric ceramics has been suggested to explain the polar relaxation in AFE state.

Keywords: $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics, antiferroelectric polar relaxation, phase transition, X-ray diffraction at different temperature

PACC: 7780, 6470