

改性锆钛酸铅温度诱导相变的热释电性

冯玉军 姚 熹 徐 卓

(西安交通大学电子材料与器件研究所, 西安 710049)

(1999 年 12 月 9 日收到, 2000 年 1 月 29 日收到修改稿)

测量结果显示 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$ 在温度诱导相变时伴随有正的和负的热释电电流峰. 电流的方向与相变类型有如下关系: 铁电相向反铁电或顺电相转变时形成正的电流峰, 反铁电相向铁电或顺电相转变时形成负的电流峰. 按照铁电相与反铁电和顺电相之间存在静电势差的观点, 可以很好地解释热释电电流的方向与相变类型之间的关系. 根据热释电电流峰与相变类型的关系, 可以测定 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 相态随温度变化情况, 弥补介电温谱测量方法的不足.

关键词: 改性锆钛酸铅化合物, 温度诱导相变, 热释电性

PACC: 7770, 7780, 6470, 8630M

1 引 言

50 年代初, Kittel^[1] 提出反铁电理论, 相对于铁电体中自发电偶极子平行方向排列状态, 可能存在着自发电偶极子反平行方向排列状态的反铁电体. 后来, 人们在 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 固溶体的低钛区 ($x \leq 0.12$) 中发现反铁电相. 由于 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 的反铁电相区狭窄, 要在极高的电场激励下才能转变成铁电体, 限制了这种材料的研究和应用. 60 年代, Berlincourt 等^[2] 发现在 PZT 中添加 Sn 元素形成 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 固溶体可以扩大反铁电相的组分范围, 降低诱导反铁电向铁电转变的电场强度, 从而推动了人们对这类材料的研究.

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 反铁电-铁电固溶体中存在复杂的微组织结构, 大体上可以划分为三类相态类型: 反铁电正交相或四方相 (AFE), 铁电三方相 (FE) 和顺电立方相 (PE)^[2-5]. 我们在研究 PZST 反铁电-铁电陶瓷的热释电性中发现, 材料随温度发生相变时伴随有正的或负的热释电电流峰, 电流峰的大小和方向与相变类型有关系. 本文研究了 PZST 反铁电-铁电陶瓷温度诱导相变的热释电现象, 探讨了热释电电流峰形成的机理和可能的应用领域.

2 实 验

材料组分按照化合物通式 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{1-x}$

$\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$ 配制, 采用普通的氧化物陶瓷制备方法制成^[2], 多晶陶瓷相对密度在 96%—97% 之间. 热释电测试样直径为 $\phi = 9.0$ mm, 厚度为 $L = 0.50$ mm 的圆片, 真空溅射金电极. 测量前将待测样缓慢加热到 300°C, 然后随炉自然冷却, 做热清洗处理以消除空间电荷的影响. 为了表述方便, 在文中采用 $x/y/z$ 形式表示材料组分, 如 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.70}\text{Sn}_{0.30})_{0.93}\text{Ti}_{0.07}]_{0.98}\text{O}_3$ 简称为 30/7/2.

计算机控制热释电测量系统为本所建立. 采用 Byer-Roundy 直接方法^[6], HP 4140B pA 级电流计测量热释电电流, 铂热电阻测温, 试样加热台可保证在 -60°C—240°C 范围内升温速率稳定. 测量中保持升温速率 3°C/min, 降温过程为自然冷却. 规定释放电荷为电流峰正方向, 吸收电荷为电流峰负方向.

相态和变化由第一周电滞回线标定, 采用计算机控制的改进 Sawyer-Tower 测量线路. HP 4284A LCR 系统测量介电温谱. Rigaku Dmax 2400 衍射仪分析室温相结构.

3 结果与讨论

30/7/2 室温初相态是三方铁电相. 图 1 给出热清洗处理后的测试样在一个升、降温循环过程中的电流-温度和介电常量-温度测量曲线, 可以看到在升温和降温电流-温度曲线中分别有两个方向相反的电流峰对应着介电常量-温度测量曲线中的介电常量突变点.

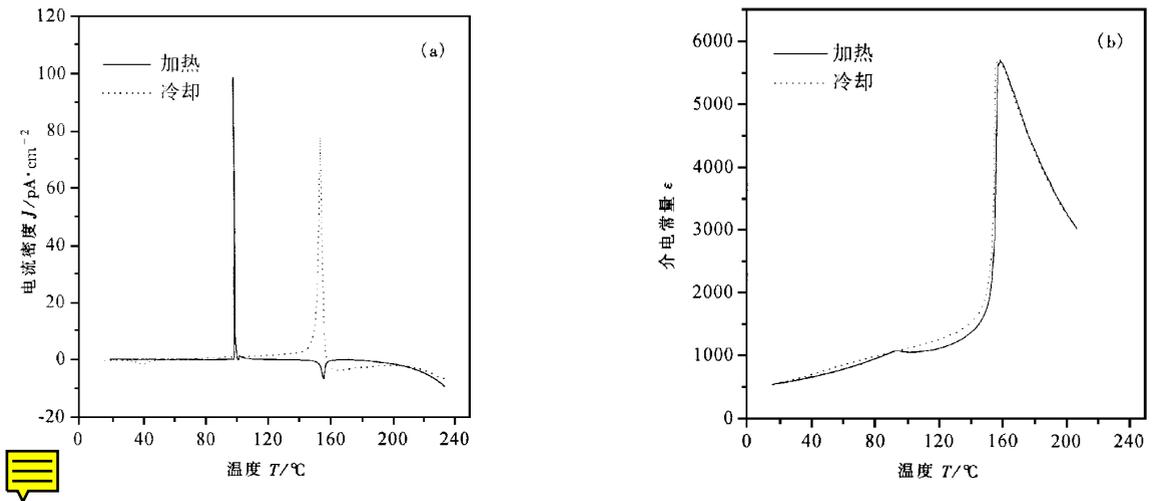


图1 30/7/2 升温 and 降温 (a) 电流-温度曲线和 (b) 介电常量-温度曲线, 无电极化样品

仔细的变温第一周电滞回线测量结果表明, 30/7/2 在加热过程中, 依次发生铁电 (FE) \rightarrow 反铁电 (AFE) \rightarrow 顺电 (PE) 转变; 在冷却至室温过程中, 依

次发生 PE \rightarrow AFE \rightarrow FE 转变. 相对加热过程中的 FE \rightarrow AFE 转变, 冷却过程中 AFE \rightarrow FE 转变有大的温度滞后 (图 2).

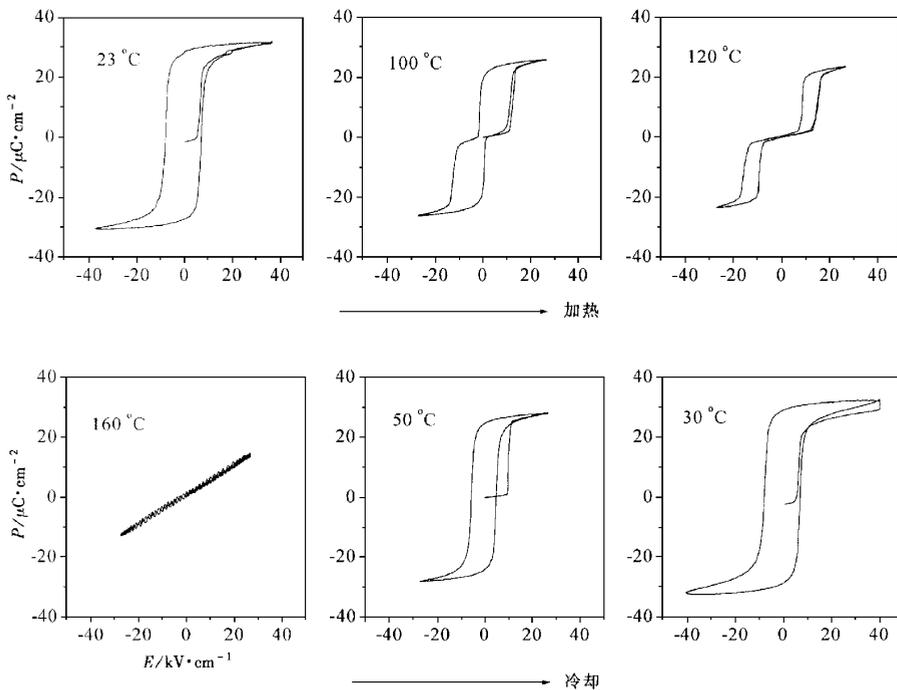


图2 30/7/2 第一周电滞回线随温度的变化

由以上测量可以确定, 升温热释电谱中的 $T = 99^{\circ}\text{C}$ 的正电流峰和 156°C 的负电流峰分别对应着 FE \rightarrow AFE 转变和 AFE \rightarrow PE 转变; 降温热释电谱中的 $T = 154^{\circ}\text{C}$ 正电流峰和 40°C 负电流峰对应着 PE \rightarrow AFE 和 AFE \rightarrow FE 转变. 相对加热过程中的 FE \rightarrow AFE 转变, 冷却过程中 AFE \rightarrow FE 转变温度滞后

$\Delta T = 59^{\circ}\text{C}$.

我们可以通过改变组分来调节 PZST 的相态和相变顺序. 10/3/2 室温初相态是反铁电相, 温度诱导相变过程与 30/7/2 相反. 加热过程中依次发生 AFE \rightarrow FE \rightarrow PE 转变, 冷却过程中依次发生 PE \rightarrow FE \rightarrow AFE 转变. 结合变温第一周电滞回线和介电温谱

的测量结果确定,10/3/2 升温热释电谱中的 $T = 124^\circ\text{C}$ 吸收峰和 188°C 的释电峰对应着 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 和 $\text{FE} \rightarrow \text{PE}$ 转变,降温热释电谱中的 $T = 185^\circ\text{C}$ 吸收峰和 49°C 释电峰对应着 $\text{PE} \rightarrow \text{FE}$ 和 $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ 转变.相对加热过程中的 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 转变,冷却过程中 $\text{FE} \rightarrow \text{AF}$ 转变温度滞后 $\Delta T = 75^\circ\text{C}$ (图 3).

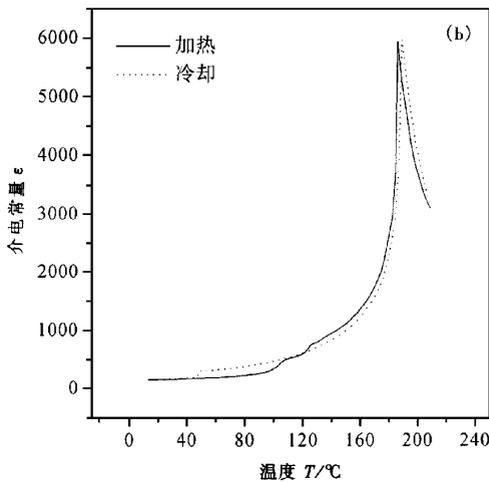
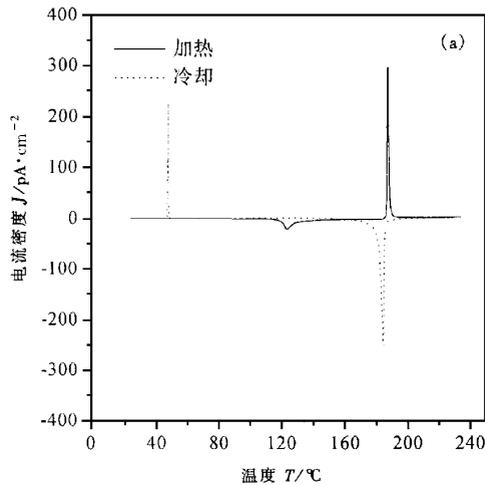


图 3 10/3/2 升温和降温 (a) 电流-温度曲线和 (b) 介电常数-温度曲线,无电极化样品

对 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_1-y\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$ 系的热释电测量得到以下结果:在温度诱导相变时伴随有电流变化形成热释电电流峰,电流峰的位置与相变的温度符合.热释电电流的方向与相变类型有如下关系,铁电相向反铁电或顺电相转变时形成正的电流峰,反铁电相向铁电或顺电相转变时形成负的电流峰.一个普遍性的实验现象是, $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ 转变的热释电电流峰要比 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 转变的热释电电流峰狭窄和尖锐,意味着铁电相向反铁电相转变的温

度区间要比反铁电相向铁电相转变的温度区间狭窄.电极化处理后形成的取向性铁电体向反铁电或顺电相转变时形成极强的热释电电流峰,并且使 $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ 转变温度有所提高(图 4).

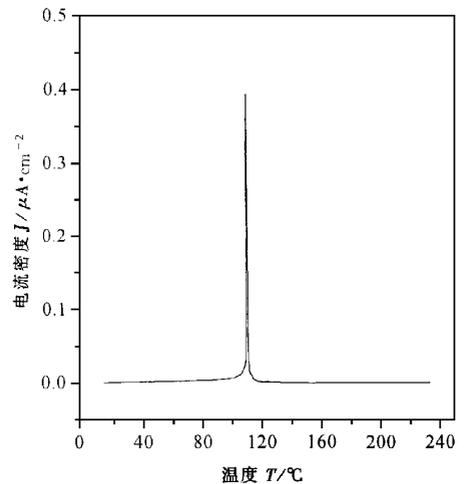


图 4 30/7/2 升温电流-温度曲线,电极化样品

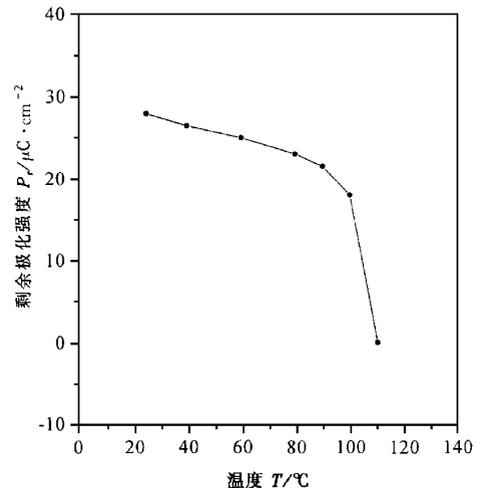


图 5 30/7/2 剩余极化强度随温度变化

对热释电电流峰积分可以计算出试样单位面积释放的电荷量, $\sigma = \int Idt/S = \int IdT/vS$, 其中 S 是试样电极面积, v 是升温速率.由上述方法计算得到无电极化测试样中,铁电相-反铁电相变释放的电荷量 $\sigma \approx 10^{-3} \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 30/7/2 电极化测试样铁电体向反铁电体转变时释放的电荷量 $\sigma = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 与电滞回线测量得到的在 $T = 100^\circ\text{C}$ 时的剩余极化强度 $P_r = 18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的结果接近(图 5)表明电极化处理使铁电相中的自发极化强度取向一致,向反铁

电体转变后释放掉电极化能量。

电极化处理后的取向性铁电体相变时形成的强热释电电流峰是由于相变时导致剩余极化强度 P_r 消失释放电极化能量所致。但是,无极化试样相变时的热释电电流峰的来源是什么呢?考虑到测试样经过多次热清洗处理,并且反复测量热释电电流峰值没有显著改变,驻极体电荷的热释电机理是可以排除的。在陶瓷材料中不可避免地存在各种缺陷,可能会造成电畴取向对称破缺形成微弱的极化强度取向,温度变化使极化取向性改变形成电流峰。然而,温度通常只是改变极化强度的取向度形成单向电流,而不会在一个单向加热或冷却过程中使电流的方向改变^[3,5-7]。若从极化强度的观点来看,考虑到顺电相没有自发极化,除非在温度诱导相变时使铁电相畴与反铁电相中电畴取向对称破缺形成的极化方向相反,才有可能在一个单向加热或冷却过程中改变电流方向形成正的和负的热释电电流峰。

我们知道在反铁电体中正、负离子位移形成的自发电偶极子反方向平行排列,在铁电体中正、负离子位移形成的自发电偶极子同方向平行排列,顺电体中正、负离子之间没有位移不形成自发电偶极子。从静电势来看,反铁电体中电偶极子反方向平行排列状态的静电势最低,铁电体的静电势最高,而顺电体的静电势则介于两者之间,因此各相之间存在着电势差。相变时,随着结构改变电偶极子排列方向也随之改变,会引起电势变化形成电流。铁电体与反铁电体之间存在的电势差将使铁电体向反铁电体转变时形成正向电流,反铁电体向铁电体转变时形成反向电流。同样的理由,可以解释顺电与其他相转变时热释电电流的方向性。并且可以推测,铁电体与反铁电体之间的电势差有助于铁电体向反铁电体转变,而阻碍反铁电体向铁电体转变。按照上述观点,可以很好地解释 PZST 反铁电-铁电陶瓷中热释电电流的方向与相变类型之间的实验关系,并且可以理解铁电体向反铁电体转变时相变温度区间狭窄、释放电流峰尖锐,反铁电体向铁电体转变时相变温度区间加宽、吸收电流峰平缓的现象,以及外加电场总是有助于铁电体向反铁电相转变的实验事实。

按照平行板电容器模型,样品单位体积储能密度 $W = \sigma^2/2\epsilon_0\epsilon$, 电场强度 $E = \sigma/\epsilon_0\epsilon$, 储能密度取决于面电荷密度 σ 和介电常量 ϵ 。取向性铁电体向

反铁电体或顺电体转变时释放出电极化能量,可以用于热-电能量转换。一般来说,低的相变温度相应的介电常量小、消耗加热能量少,有助于提高热-电转换效率。10/3/2 组分在降温过程中由铁电相转变成反铁电相,具有低的铁电-反铁电相变温度,是一种热-电能量转换可选材料。无极化试样在铁电-反铁电转变时释放电能量低,但是考虑到材料无需进行电极化处理、对温度变化敏感的特点,可以用于热-电探测。

目前在 PZST 反铁电-铁电材料的研究中人们通常借助介电常量随温度的异常变化来测定相变温度。由于在相变中介电常量表现为台阶形突变,难以由此区别相变类型,并且介电常量对电极化作用不明显,需要结合电滞回线测量标定相变类型以及极化强度随温度变化情况。热释电测量属于弱电测量方法,在测量中不会改变测量样的初始状态,不同相变对应的热释电峰的方向和大小不同,我们可以利用相变类型与热释电电流峰之间的关系来测量 PZST 相态和极化强度随温度变化的情况。

4 结 论

$P\text{(Zr,Sn,Ti)}\text{O}_3$ 反铁电-铁电陶瓷在温度诱导相变中伴随有电流改变形成正的或负的热释电峰。热释电电流的方向与相变类型有以下关系:铁电向反铁电或顺电相转变时释放电荷形成正的电流峰,反铁电向铁电或顺电相转变时吸收电荷形成负的电流峰。分析实验现象,我们认为热释电电流峰是由于相变时静电势变化所引起的。自发电偶极子同方向平行排列的铁电相静电势最高,自发电偶极子反方向平行排列的反铁电相静电势最低,各相之间存在着电势差。由相变引起静电势变化的观点可以很好地解释 PZST 反铁电-铁电陶瓷温度诱导相变热释电电流的方向性。

$P\text{(Zr,Sn,Ti)}\text{O}_3$ 在相变中瞬间释放电脉冲,相变温度点可以通过改变组分来调节,相变热释电性可以用于热-电换能和热-电探测器件。另外,利用相变热释电峰与相变类型的关系可以测量 PZST 反铁电-铁电材料相态和极化强度随温度变化情况,弥补目前采用的介电温谱测量方法的不足。

- [1] C. Kittel , *Phys. Rev.* , **82** (1951) , 729. (1998) 458.
- [2] D. Berlincourt , H. H. A. Krueger , B. Jaffe , *J. Phys. Chem. Solids* , **25** (1964) 659. [5] M. E. Lines , A. M. Glass , *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford University Press , 1977).
- [3] B. Jaffe , W. R. Cook , Jr. , H. Jaffe , *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press , New York , 1971). [6] R. L. Byer , C. B. Roundy , *Ferroelectrics* , **3** (1972) 333.
- [4] D. Viehland , X. H. Dai , J. E. Li , Z. Xu , *J. Appl. Phys.* , **84** [7] A. G. Chynoweth , *J. Appl. Phys.* , **27** (1956) 78.

PYROELECTRICITY OF TEMPERATURE-INDUCED PHASE TRANSITION IN TIN-MODIFIED LEAD ZIRCONATE TITANATE

FENG YU-JUN YAO XI XU ZHUO

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

(Received 9 December 1999 ; revised manuscript received 29 January 2000)

ABSTRACT

The pyroelectricity of $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$ antiferroelectric and ferroelectric ceramics is investigated. Experimental results show that phase transitions are accompanied with drastic electric current changes and form positive or negative pyroelectric peaks. The transformations from ferroelectric into antiferro- or paraelectric phases make positive pyroelectric peaks , and the transformations from antiferroelectric into ferro- or paraelectric phases make negative pyroelectric peaks. Suppose electrostatic potentials of various phases are different , then the relation between the orientation of pyroelectric peak and the type of phase transition could be explained properly. With the above relation the phase transitions with temperature variations in $\text{Pb}(\text{Zr} , \text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric-ferroelectric materials can be defined.

Keywords : modified lead zirconate titanate , temperature-induced phase transitions , pyroelectricity

PACC : 7770 , 7780 , 6470 , 8630M