

等静压和温度诱导的 $\text{PbLa}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷相变和介电性能研究*

徐 卓 冯玉军 郑曙光 金 安 王方林 姚 熹

(西安交通大学电子材料与器件研究所, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

(2001 年 2 月 5 日收到, 2001 年 3 月 25 日收到修改稿)

研究了等静压和温度诱导掺镧 La 的 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZST) 陶瓷材料的铁电-反铁电相变、介电压力谱和介电温度谱, 研究了温度对压致相变和介电压力谱的影响, 结果发现温度使铁电-反铁电相变压力降低, 介电压力谱具有明显的扩散相变和频率弥散的特点, 研究了等静压对介电温度谱的影响, 结果表明等静压使铁电-反铁电相变温度降低, 反铁电-顺电相变温度升高. 这些现象有利于丰富和拓宽人们对温度和压力诱导的多组元弛豫型铁电体和弛豫型反铁电体扩散相变和弛豫行为的认识和理解.

关键词: 等静压和压致相变, 铁电-反铁电相变, 介电压力谱, 介电温度谱

PACC: 7780, 6470

1 引 言

电场和温度诱导掺镧 La 的 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZST) 反铁电 (AFE) 陶瓷材料的结构相变和介电、压电、电致应变等性能业已进行了深入的研究, 它们具有反铁电-铁电相变 (AFE-FE) 诱导电场小, 电滞损耗低, 相变时应变量高 (0.8%), 响应时间快 (1—2 μs) 相变时可在微秒时间内放出高功率脉冲电流等特点, 从而可作为高功率换能器和高性能位移型执行器材料已引起人们极大的兴趣并受到重视^[1-7]. 然而这类材料在等静压下的介电、压电和相变性能研究较少, 我们对掺镧 La 的 PLZST 陶瓷材料在等静压下进行了相变性能研究, 结果表明这类材料具有压力诱导的铁电-反铁电相变 (FE-AFE) 特性; 测试了材料在不同温度下的介电性能随压力的变化曲线即介电压力谱, 温度又极大地影响其相变压力和介电压力谱, 测试了不同压力下的介电性能随温度的变化曲线即介电温度谱, 压力也极大地改变其相变温度和介电性能, 而且压力对铁电-反铁电材料扩散相变和介电弛豫行为的影响比温度的影响更加明显.

2 实 验

选取一个典型样品, 其化学配比为 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.235}\text{Ti}_{0.115})\text{O}_3$, 采用传统电子陶瓷工艺, 通过混料, 烘干, 900℃ 预烧 2h, 研磨, 造粒, 压制直径 10mm 的圆片, 铅气氛中 1200℃ 烧结 2h, 所得陶瓷样品的密度为 7.9g/cm³. 使用 Rigaku D/max-2400 型阳极靶 X 射线衍射仪对粉末试样进行结构分析. 在切成厚度为 1mm 的样品上镀银作为电极. 电极化时, 在样品上加上 5kV/mm 直流电场, 同时升温到 100℃ 左右, 保持 10min, 然后再降温到室温, 用 ZJ-2 型准静态测试仪对极化样品的压电系数 d_{33} 进行测量.

在等静压力和介电性能测试时, 1) 采用 120t 四柱双缸液压机双向加压, 由同步箍紧式活塞圆筒型高压装置可产生 2GPa 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, 连续慢速 (1MPa/s) 加压, 通过 Keithley 万用数字表测量锰铜丝电阻随压力的变化来确定等静压值, 相对误差小于 0.2%. 串联一个 10 μF 的电容来收集样品所释放的电荷, 得到剩余极化强度与等静压力的关系曲线, 即压致相变曲线. 2) 介电压力谱测量采用计算机控制的 HP4274A LCR 测试系统, 选取 1, 10, 100kHz

* 国防科技预研基金(批准号 98J12.1.9)资助的课题.

三个频率进行测量,每次升压约 5MPa,两次升压时间间隔大约 60s,以达到并保持液体内压力平衡,得到了室温介电常数和介电损耗随压力变化曲线即介电压力谱.³在压腔内接入一个小电炉,可使传压介质和样品同时从室温加热到 200℃ 以上,再次测量极化样品所释放的电荷和介电性能,得到不同温度条件下的剩余极化强度和介电常数随压力变化关系曲线,其结果介电性能和相变压力发生了很大变化;又利用计算机控制的 HP4274A LCR 测试系统测得处于压腔内的极化样品和非极化样品的介电常数随温度的变化关系,并施加不同的等静压力,得到不同等静压力条件下的介电温度谱曲线,其结果相变温度发生了显著变化.

3 结果与讨论

3.1 剩余极化与静水压的关系

用 X 射线衍射对粉末样品进行结构分析,极化前样品位于四方反铁电相和三方铁电相相界附近的四方反铁电相一侧(AFE_T),在电场作用下,极化成亚稳的三方铁电相(FE_R),极化样品在等静压作用下,在某个压力值附近发生压力诱导的四方反铁电相变,压力撤除后,样品恢复到极化前的状态,即样品又恢复到四方反铁电相.图 1 给出了 X 射线衍射分析结果,表明了未极化样品经极化和等静压之后晶体结构发生的变化.

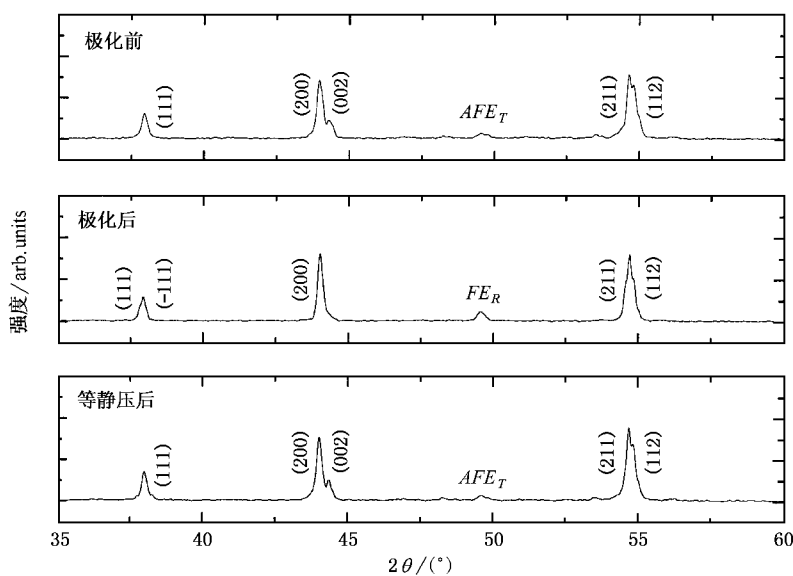


图 1 样品在极化前、极化后和压力撤除后的 XRD 曲线

电极化后,测得样品的压电系数 $d_{33} = 60 \times 10^{-12} \text{C/N}$,在等静压力作用下,在某个压力值附近发生压力诱导的从三方铁电相到四方反铁电相的转变,在极短的时间内,释放出电极化时所贮存的全部电荷,通过计算得到极化样品的剩余极化强度 P_r 值.图 2 给出了室温下样品的剩余极化强度 P_r 和剩余极化强度对等静压力的导数 dP_r/dp 随等静压力 p 变化的关系曲线.由图可以看出,曲线变化较陡,相变压力从 70MPa 起,极化电荷开始释放,脉冲电流开始出现,到 $p_c = 110\text{MPa}$ 时相变结束,样品转变到四方反铁电相,极化电荷全部释放完毕,经计算,加压前样品的剩余极化强度可达 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$,具有连续压致相变的特征,压力撤除后样品恢复到极化前

的状态.

3.2 温度对压致相变的影响

在压腔内,把样品加热,温度从室温加热到 200℃ 左右,再次加压力测量极化样品释放的电荷,我们得到在一定温度条件下剩余极化强度与等静压的关系,如图 3 所示,加热到 50℃ 时,极化电荷已经减少,故相变压力降到了 60MPa,加热到 60℃,相变压力降到了 40MPa 左右,可见,升温使该样品的相变压力降低.如果再加热到 80℃,样品会完全热去极化,剩余极化强度退化为零,此时样品已转变为四方反铁电相,即使再加压力至 600 MPa,也没有脉冲电流出现,压致相变消失.

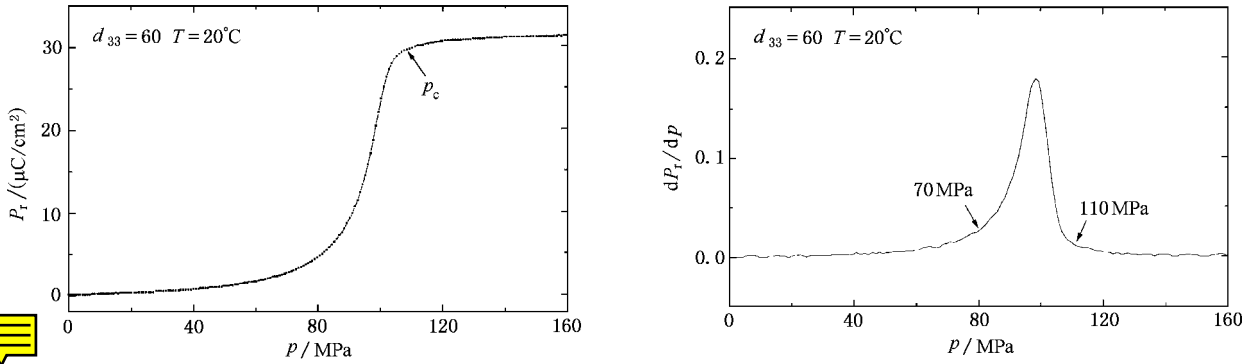


图2 室温下极化样品的剩余极化强度与等静压力的关系曲线

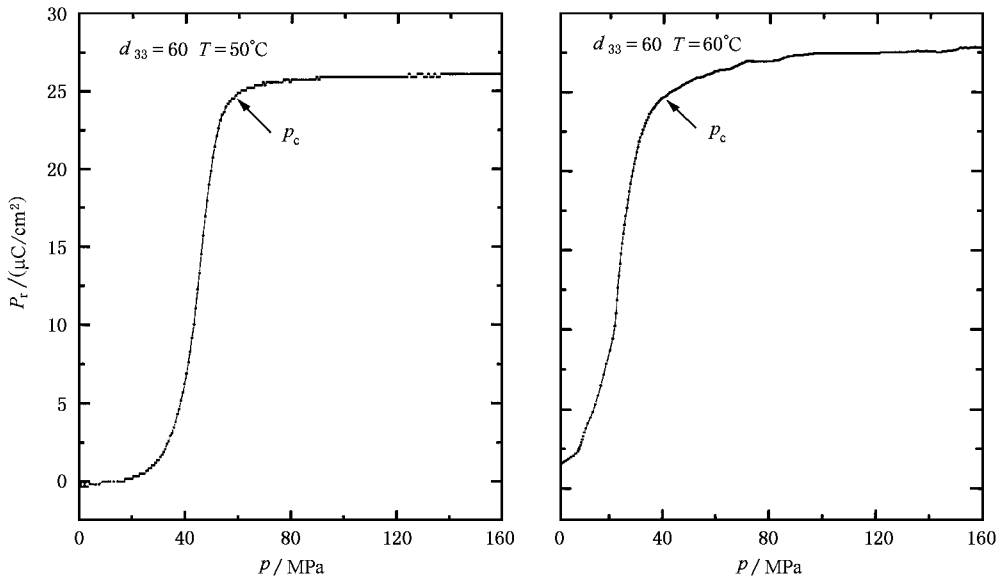


图3 温度对极化样品压致相变的影响

3.3 介电常数与静水压的关系

对极化样品在不同的等静压力下测量其介电常数和介电损耗,得到室温条件下的介电压力谱,从图4中可以看出:1)极化样品的压电系数 $d_{33} = 60$,其介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\text{tg}\delta$ 先随压力升高而增加,并出现峰值,然后降低,且介电损耗 $\text{tg}\delta$ 的峰值压力 p_c 小于介电常数 ϵ_r 的峰值压力 p_m .样品的介电损耗 $\text{tg}\delta$ 峰值压力 $p_c = 135$ MPa,介电常数 ϵ_r 的峰值压力 $p_m = 235$ MPa,两者相差大约 100 MPa,但初始压力时的介电常数比较低.2)样品的介电常数压力谱曲线宽化,不显示尖锐的峰,呈现出相当宽的平缓的峰,其宽化范围为 100 MPa 左右.因而铁电相转变到反铁电相的相变压力不是一个压力点,而是一个压力范围,其介电常数压谱曲线峰位介于 130—240

MPa 之间.可见样品具有压力诱导的扩散相变的特点^[8].3)在整个升压过程中,介电常数和介电损耗曲线存在频率弥散和极化弛豫,尤其在相变前后,出现很强的频率弥散;在相变区域,存在相对弱的频率弥散,可见压力对介电性能很敏感;但两个峰值压力 p_m 和 p_c 又与频率无关,结合我们其他的研究结果^[9],介电电压谱在整个升压过程中的这种压力诱导的介电频率弥散和极化弛豫是一种普遍的共同现象,这些特征与弛豫型铁电体的介电温度特性相似,但频率弥散程度更加强烈.从钙钛矿分子结构看,A 位 La 原子部分取代 Pb 原子引起 A 位组分无序和主晶格的 A 位产生空位,这种无序导致局域偶极纳米微畴或极化团簇,在室温常压和电场作用下,关联纳米微畴极化涨落的关联程度快速增加,关联长度将这些纳米微畴耦合成较大的极化团簇,库仑相互

作用力增强,形成了长程有序的铁电三方相,电场撤除后,剩余的铁电相仍然存在.在等静压作用下,长程有序被打破,原已长大的极化团簇被打碎,关联长度迅速降低,由于铁电态中还存在纳米微畴,导致频率弥散和弛豫行为出现,这是压力条件下的弛豫型铁电行为.当压力增加到 p_c 时,样品发生了反铁电相转变,介电损耗 $\text{tg}\delta$ 曲线出现峰值,由于纳米微畴的极化涨落,压力持续增加到 p_m 时,介电常数 ϵ_r 曲线才达到峰值,伴随曲线宽化和扩散相变,在 p_m 以上,关联长度随着压力连续升高而继续降低,极化团簇随着压力增加变得越来越小,在整个反铁电区域都出现频率弥散和弛豫行为,可以说,在压力作用下,由于极化纳米微畴之间的关联长度减小,导致介

电弛豫和扩散相变,出现弛豫型铁电和弛豫型反铁电行为.如果说多组元的铁电材料由于组分涨落和纳米微畴极化涨落在温度诱导下出现了极化弛豫行为,同样有理由说多组元的铁电和反铁电材料由于组分涨落和纳米微畴极化涨落在压力诱导下也会出现极化弛豫现象,而且压力诱导的这种极化弛豫比温度诱导的更加直观和明显,物理本质更加明确.4) 该样品经等静压去极化并撤除等静压后,样品恢复到四方反铁电相,重新测得压电系数 $d_{33} = 0$,然后再施加等静压测量其介电性能,介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\text{tg}\delta$ 随压力升高线性减少,当压力增至 600 MPa 时,也没有反常变化,因此没有相变发生,仍然保持四方相不变,只不过有频率弥散和弛豫现象出现.

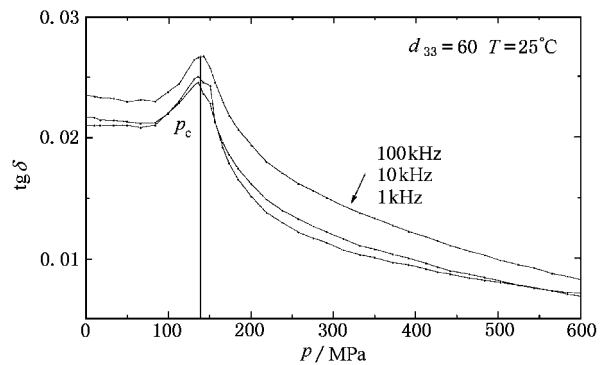
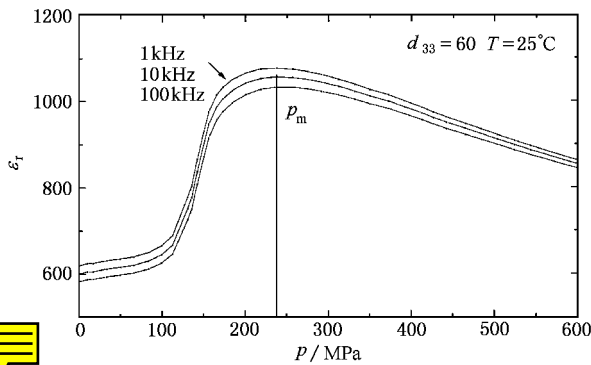


图 4 极化样品室温介电压力谱

3.4 温度对介电压力谱的影响

当在压腔内把样品和传压介质加热,介电压力谱出现明显的变化,如图 5 所示.样品加热到 50°C 时,相变压力明显降低,介电压力谱的峰值压力降为 60 MPa,继续加热到 100°C 时,介电压力谱的峰几乎消失,介电常数随压力线性下降,这说明温度使样品的极化程度减低,在 100°C 左右铁电相消失,已转变成反铁电相,压致相变不再发生,但由于温度的升高,初始压力时的介电常数比室温时初始压力时的介电常数大.从图 5 中还看出,此时样品的频率弥散也比室温频率弥散更加明显.这说明温度导致的介电频率弥散和压力导致的频率弥散同时存在,使其频率弥散和极化弛豫才更加强烈.

3.5 介电常数与温度的关系

如图 6 所示.样品未极化时,晶体结构为四方反铁电相,压电系数 $d_{33} = 0$,在压腔内把样品加热,取 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz 三个频率在常压下测量介电常

数随温度的变化,加热时峰值温度 T_m 约为 179°C 时由四方反铁电相转变为立方顺电相,有热滞,相变是一级相变,反铁电相和顺电相都出现介电弥散,样品极化后,诱导出三方铁电相,三方铁电相的晶格常数较之四方反铁电相的晶格常数增加,使得晶胞体积增大,测得压电系数 $d_{33} = 60$,在常压下测量介电常数随温度的变化,介温曲线有两个峰, T_{m1} 为 82°C, 而 T_{m2} 为 176°C 左右,极化样品显示了两个温度诱导的相变,即 82°C 时由三方铁电相变成四方反铁电相,176°C 时由四方反铁电相成立方顺电相,极化样品的介电常数比未极化样品的介电常数明显降低,介电弥散有所增强.此时介电损耗 $\text{tg}\delta$ 也在 70°C 附近出现峰值.

3.6 等静压对介电温度谱的影响

在压腔内把未极化样品加热,取 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz 三个频率在几个不同等静压力(100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 400 MPa)下测量介电常数随温度的变化,发现相变峰值温度 T_m 随压力增加而升高,温

度 T_m 从 0.1MPa 时的 177°C 增加到 400 MPa 时达 195°C, $dT_m/dp = 4.5^\circ\text{C}/100 \text{ MPa}$, 说明反铁电相变温度随压力增加而升高, 这与反铁电体锆酸铅陶瓷 (PbZrO_3) 的情况一致^[10]. 峰值介电常数 ϵ_m 随压力增加而下降, 也随频率升高而下降. 介电温度谱曲线峰位随压力增加更加宽化, 扩散相变更加明显. 由于峰值介电常数 ϵ_m 不断降低, 介电温度谱曲线变得更加平坦, T_m 处的介电反常显著地变小, 可以推测, 随着压力的进一步增加, 温度诱导的相变可能要在很高的温度下才能实现, 在顺电相仍有介电频率弥散, 如图 7 和图 8 所示.

该样品极化后, 已变成三方铁电相, 压电系数 $d_{33} = 60$, 再次放入压腔加热, 在不同等静压力下测量介电常数随温度的变化, 得到了与未极化样品完全不同的结果, 当压力加到 80 MPa 时, 介电温度谱

曲线上的两个峰值温度 T_{m1} 和 T_{m2} 有不同的变化. 第一个峰值温度 T_{m1} 下降到 49°C, 介电损耗 $\text{tg}\delta$ 的峰值温度下降到 43°C, 这证实了位移型铁电-反铁电相变温度随压力增加而下降这一普遍规律, 同时也说明样品极化后确实变成了铁电体, 铁电相有弱的频率弥散. 第二个峰值温度 T_{m2} 上升到 180°C, 这也证实了样品经过第一个峰值温度后, 确实转变成了反铁电相, 反铁电-顺电相变温度随压力升高而上升, 反铁电相也有弱的频率弥散, 顺电相有强的频率弥散, 曲线峰变宽, 出现扩散相变. 有趣的是, 当压力增加到 100 MPa 时, 极化后的三方铁电相在该压力作用下已恢复到极化前的四方反铁电相, 第一个峰值温度 T_{m1} 已经消失, 第二个峰值温度 T_{m2} 随压力增加而升高, 铁电相和顺电相的介电弥散更明显, 如图 9 所示.

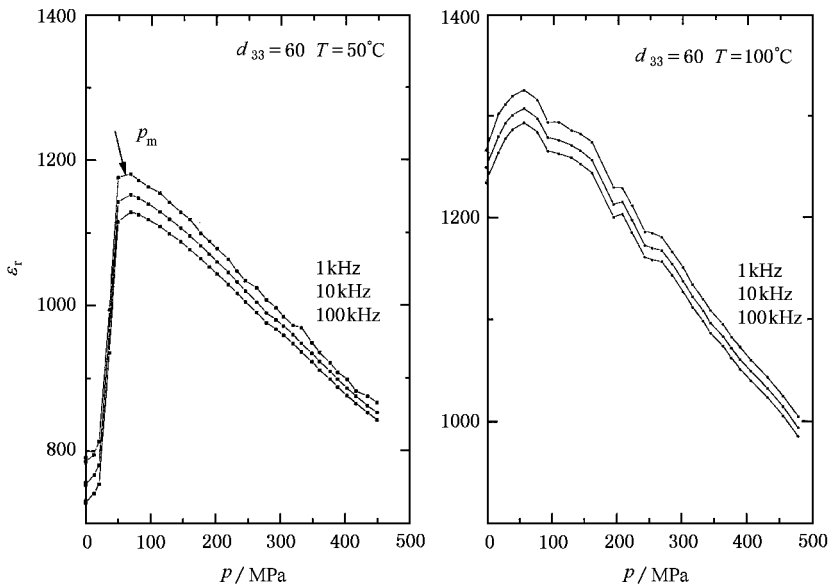


图 5 温度对极化样品介电压力谱的影响

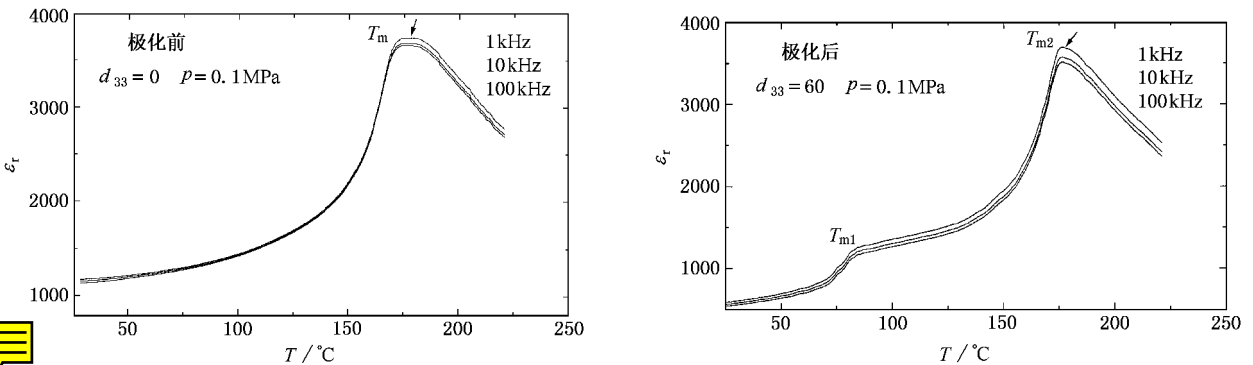


图 6 未极化样品和极化样品在常压下的介电常数 ϵ 与温度 T 的关系

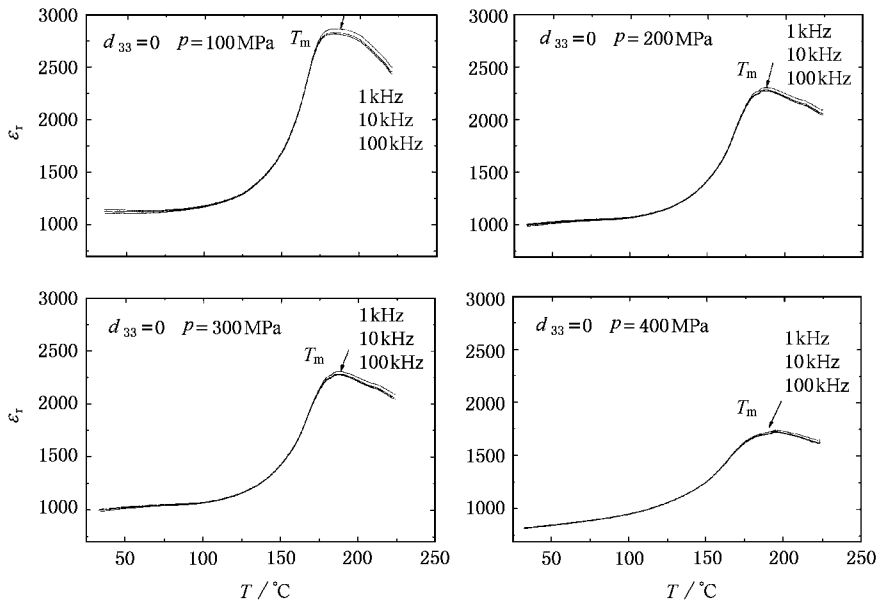


图 7 未极化样品在不同等静压力下的介电温度谱

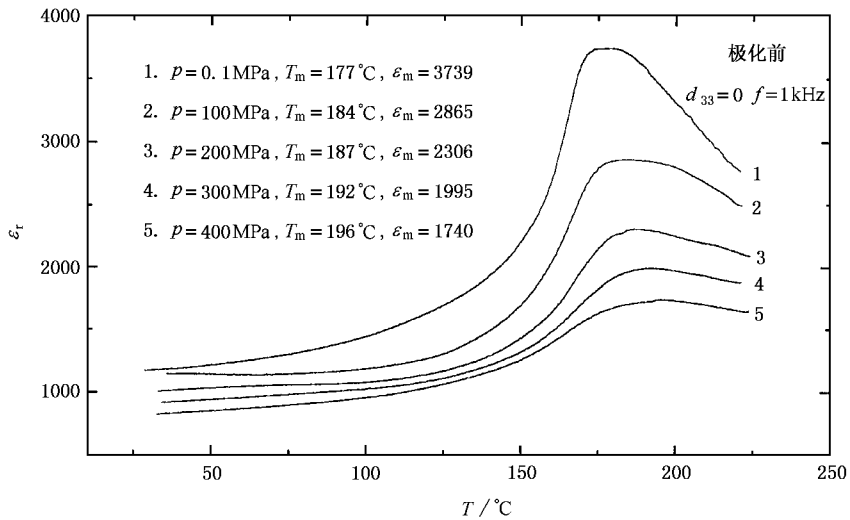


图 8 未极化样品在不同等静压力下在 10^3 Hz 介电温度谱的比较

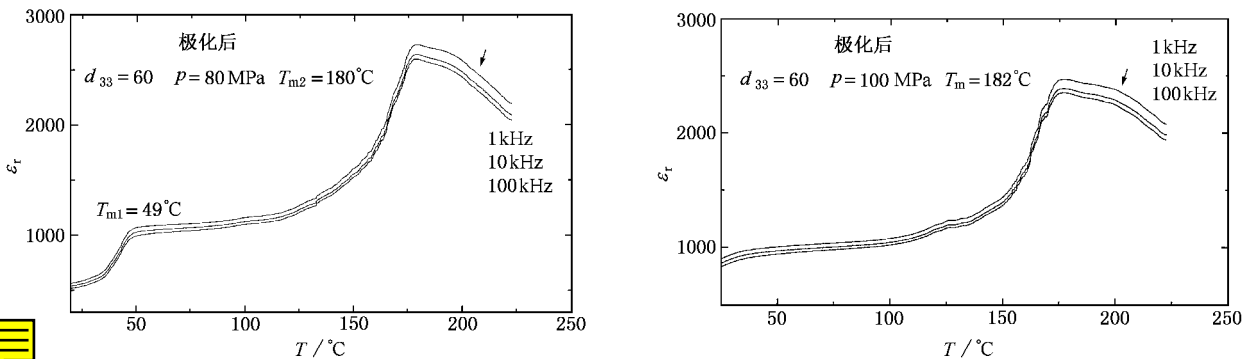


图 9 极化样品在 80 MPa 和 100 MPa 压力下的介电温度谱

4 结 论

根据以上的实验结果表明,这类材料的铁电-反铁电相变和介电性能与压力密切相关,在压致相变中,压力像温度一样,作为一个基本独立变量支配着相变特性和介电性能,温度使铁电-反铁电相变压力降低,压力使铁电-反铁电相变温度降低,使反铁电-

顺电相变温度升高.另一方面,对于多组元复杂体系,由于组分的涨落和纳米微畴的极化涨落会出现压力诱导的极化弛豫、频率弥散和扩散相变,这对丰富极化弛豫和扩散相变的认识和理解是有意义的.尤其对反铁电体在压力下出现频率弥散和扩散相变的现象值得进一步研究,以期引起人们对铁电-反铁电材料在压力诱导下这一新现象的注意和兴趣.

-
- [1] L. Shebanov, M. Kusnetsov, A. Sternberg, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994), 301.
- [2] Q. Y. Jiang, E. C. Subbarao, L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994), 433.
- [3] C. T. Blue, J. C. Hicks, S. E. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 294.
- [4] P. Liu, T. Q. Yang, Z. Xu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 1727 (in Chinese) [刘鹏等, *物理学报*, **47**(1998), 1727].
- [5] P. Liu, T. Q. Yang, Z. Xu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **49**(2000), 1852 (in Chinese) [刘鹏等, *物理学报*, **49**(2000), 1852].
- [6] P. Liu, T. Q. Yang, Z. Xu *et al.*, *Chinese Science Bulletin*, **43** (1998), 961 (in Chinese) [刘鹏等, *科学通报*, **43**(1998), 961].
- [7] P. Liu, T. Q. Yang, Z. Xu *et al.*, *Chinese Science Bulletin*, **43** (1998), 2563 (in Chinese) [刘鹏等, *科学通报*, **43**(1998), 2563].
- [8] W. L. Zhong, *Ferroelectric Physics* (Science Press, Beijing, 1997), p.346 (in Chinese) [钟维烈, *铁电物理学* (科学出版社, 北京, 1997), p.346].
- [9] Z. Xu, F. L. Wang, Y. J. Feng *et al.*, *Ferroelectric*, **229**(1999), 103.
- [10] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and related Materials* (Clarendon, Oxford, 1997) [M. A. 莱因斯, A. M. 格拉斯(著), 钟维烈(译), *铁电体及有关材料的原理和应用* (科学出版社, 北京, 1989), p. 177].

HYDROSTATIC PRESSURE AND TEMPERATURE INDUCED PHASE TRANSITION AND DIELECTRIC PROPERTIES OF La-DOPED $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ ANTIFERROELECTRIC CERAMICS*

XU ZHUO FENG YU-JUN ZHENG SHU-GUANG JIN AN WANG FANG-LIN YAO XI

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

(Received 5 February 2001 ; revised manuscript received 25 March 2001)

ABSTRACT

Hydrostatic pressure and temperature induced phase transition and dielectric properties of La-doped $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ anti-ferroelectric ceramics were studied. The effects of temperature on the pressure-induced phase transition and the dielectric property dependence on pressure have been investigated. It was found that rise of temperature makes the ferroelectric-antiferroelectric phase transition pressure decrease. And it was observed that hydrostatic pressure makes the ferroelectric-antiferroelectric phase transition temperature decrease and the antiferroelectric-paraelectric phase transition temperature increase. The results are of help in understanding the behaviors of pressure-induced dielectric frequency dispersion and diffuse phase transition existing in the anti-ferroelectric ceramics with composition and polar nanodomain fluctuations.

Keywords : hydrostatic pressure and pressure-induced , ferroelectric-antiferroelectric , phase transition , dielectric properties dependence of pressure and temperature

PACC : 7780 , 6470

* Project supported by the National Defensive pre-Research Fund of China (Grant No. 98J12.1.9).