

强电场作用下反铁电锆钛酸铅的介电行为研究^{*}

冯玉军 徐 卓 魏晓勇 姚 熹

(西安交通大学电子材料与器件研究所,西安 710049)

(2002 年 7 月 2 日收到,2002 年 9 月 9 日收到修改稿)

采用电滞回线方法和偏置直流电场中叠加小交变电场方法研究了锆钛酸铅反铁电陶瓷材料在强电场作用下的介电行为.测量结果显示,锆钛酸铅反铁电材料的介电常数随外加电场强度呈非线性变化,在反铁电-铁电转变的电场区间形成介电峰.表征极化强度随电场强度变化率的微分介电常数 ϵ_d 峰值出现在反铁电-铁电转换电场强度处,最高达到 41000.随着偏置电场增加反铁电向铁电体转变过程中,小信号介电常数 ϵ_c 减小;在电场降低铁电回复成反铁电过程中,小信号介电常数 ϵ_c 增大,小信号介电常数 ϵ_c 峰先于微分介电常数 ϵ_d 峰出现.根据电场作用下反铁电和铁电之间电畴转换的动力学过程,分析了反铁电材料在强电场作用下的介电行为.

关键词:锆钛酸铅反铁电陶瓷,介电行为,强电场条件

PACC:7770,7780,6470

1. 引 言

反铁电体可以在一个足够大的外界电场作用下转变成极化强度取向的铁电体.在反铁电-铁电转变过程中发生晶体结构和极化强度改变,介电常数随外界电场非线性变化.由于反铁电材料在高储能电容器、脉冲高压电源和大位移致动器等方面的应用前景,近年来引起人们的关注^[1-6].

作为一种能量存储和转换材料,反铁电材料的介电行为是这种材料以及相关应用器件研究的一个重要性质.在反铁电-铁电转变过程中伴随着晶体结构、离子自发极矩排列方式以及铁电畴和反铁电畴转变等多种变化过程,反铁电材料的介电响应机理呈现多样性和复杂性.研究反铁电材料在强电场作用下的介电性质将有助于深入了解反铁电-铁电转变过程,分析介电响应的微观机理^[7-10].反铁电材料是一种非线性电介质,其介电行为与使用工作条件有着紧密关系.小信号介电常数测量方法记录了材料对小交变电场作用的介电响应,可以反映离子、电子和电畴壁等可逆运动过程.极化强度-电场强度测量方法记录了极化电荷随外界电场强度的

变化,可以反映电畴反转等不可逆运动过程.结合反铁电材料在高电压、大容量电容器方面的应用背景,本工作研究了锆钛酸铅反铁电材料在强电场作用下的介电行为.采用准静态电滞回线方法和直流偏置电场中叠加小交变电场方法测量了介电常数随电场强度变化关系.根据电畴动力学理论对实验结果进行了分析讨论.

2. 实验方法

通过对 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 掺杂改性得到漏电流小、能够在适当的外加电场强度作用下发生反铁电与铁电之间相互转变的反铁电材料.样品是多晶陶瓷材料,化学组成是 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}_{0.565}\text{Sn}_{0.377}\text{Ti}_{0.058})\text{O}_3$,采用通常的氧化物陶瓷烧结工艺制备^[5].

测试用样品是直径 10.0mm、厚度 0.32mm 的圆形切片,烧银电极面.为了保证电极面积准确和防止边缘电飞弧,试样一面是满电极,另外一面采用丝网印刷技术在中心漏印成直径为 6.00mm 的银电极面.测量是在室温环境中进行的.

采用改进的 Sawyer-Tower 线路测量极化强度 P 随外加电场强度 E 的变化关系. Trek 609A 高压放大

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号 2002CB613307)资助的课题.

器供给一个频率为 1Hz 的正弦交变电场,一周电滞回线采样数据点为 512 个,计算机程序控制和采集数据.根据测量得到的 $P-E$ 曲线,计算出微分介电常数 $\epsilon_d = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{dP}{dE}$,其中 ϵ_0 是真空介电常数.

直流偏置电场中介电常数的测量采用 TH2816 型宽频 LCR 数字电桥,小交变电信号是频率为 1kHz、电压有效值为 $\pm 1V$ 的正弦波.外加偏置直流电压由 PS350 高压电源提供,在每个电压测量点停留 10s 后测量电容值、阶跃电压是 10V,整个测试过程采用计算机程序控制和采集数据.然后根据平行板电容器模型计算出小信号介电常数 $\epsilon_c = \frac{C}{\epsilon_0} \frac{l}{S}$,式中 l 是样品的厚度, S 是样品的电极面面积, C 是样品的电容.

$Pb_{0.99}Nb_{0.02}(Zr_{0.565}Sn_{0.377}Ti_{0.058})O_3$ 室温初始态是一个反铁电体,当外加电场强度增加到 40kV/cm 以上转变成极化强度取向的铁电体.电场强度减小到 10kV/cm 以下铁电体恢复成反铁电体,极化强度消失.图 1 是样品的第一周电滞回线测量曲线.

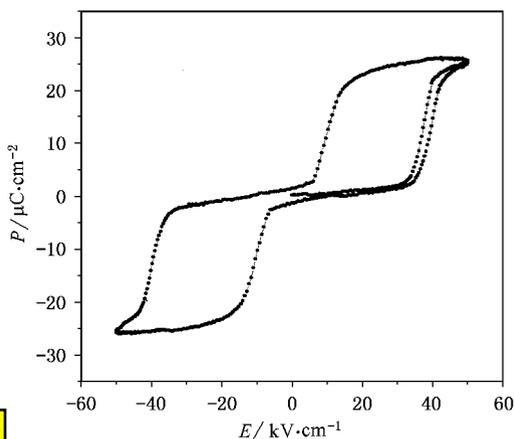


图 1 极化强度 P 随电场强度 E 变化曲线

3. 结果与讨论

对第一周 $P-E$ 曲线进行微分得到微分介电常数 ϵ_d .图 2 是电场强度从 0 增加到 50kV/cm,然后又递减到 0 的一个循环过程中微分介电常数 ϵ_d 随电场强度变化曲线.

对照电滞回线测量结果,可以看到微分介电常数 ϵ_d 在发生反铁电-铁电转变的电场强度区间剧烈变化形成了尖锐的介电峰.在电场强度上升支中,形成的介电峰对应着电场诱导反铁电向铁电转变、极

化强度急剧增大的阶段,介电峰最大值处的电场强度(正向转换电场 E_F)为 38kV/cm、峰值达到 41000;电场强度减小支中,形成的次高介电峰对应着铁电恢复成反铁电、极化强度迅速下降的阶段,介电峰值处的电场强度(反向转换电场 E_B)为 10kV/cm、峰值约为 27000.反铁电-铁电转变结束以后,微分介电常数 ϵ_d 迅速减小.反铁电向铁电转变过程中形成的介电峰对应着吸收外界电能量转变成铁电体的电极化能量,铁电向反铁电转变过程中形成的介电峰则对应着铁电体释放出电极化能量.显然,在反铁电-铁电转变时晶体极化强度变化陡峭,相应地介电峰就会尖锐、峰值高一些.

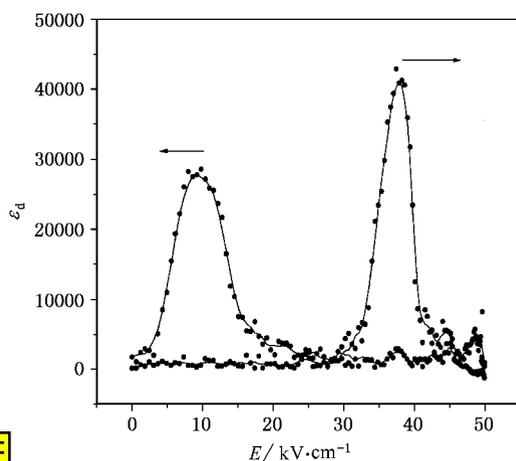


图 2 微分介电常数 ϵ_d 随电场强度 E 变化曲线

图 3 是在偏置直流电场从 0 增加到 50kV/cm 然后递减到 0 的一个循环过程中,测量得到的小信号介电常数 ϵ_c 曲线.

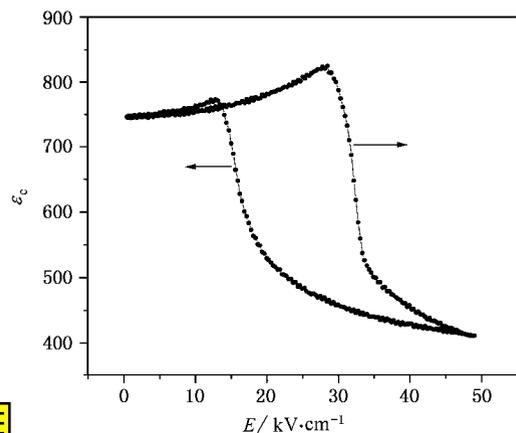


图 3 偏置电场 E 中的小信号介电常数 ϵ_c 曲线

小信号介电常数 ϵ_c 随偏置电场 E 发生非线性

变化,并且在偏置电场上升和下降过程中存在着电滞后.在偏置电场上升支中,小信号介电常数 ϵ_c 先是增大,然后快速地减小,在 $E = 28\text{kV/cm}$ 处形成了一个极大值;在偏置电场下降支中, ϵ_c 先是快速地增大,然后又缓慢地降低回到零电场时的初始值,在 $E = 13\text{kV/cm}$ 处形成一个极大值.对照第一周电滞回线测量结果,可以看到小信号介电常数 ϵ_c 的峰值对应着极化强度 P 即将发生突变的电场强度处,先于微分介电常数 ϵ_d 峰出现.与零电场附近反铁电体的 ϵ_c ($E \approx 0$) 比较,强电场中极化强度饱和铁电体的 ϵ_c ($E = 46\text{kV/cm}$) 降低很多.表 1 中列出了样品介电常数随电场强度变化的一些特征参数.

表 1 反铁电和铁电体介电常数的测量数据

电场强度 E (kV/cm)	特征	微分介电常数 ϵ_d	小信号介电常数 ϵ_c
增加支	零电场处,反 铁电相	$E = 0, 800$	$E = 0, 720$
减小支		$E = 0, 1200$	$E = 0, 720$
增加支	极化强度饱 和电场处,	$E = 46, 500$	$E = 46, 410$
减小支	铁电相	$E = 46, 500$	$E = 46, 410$
增加支	介电常数峰 值	$E = 38, 41000$	$E = 28, 820$
减小支		$E = 10, 27000$	$E = 13, 740$

小信号介电常数 ϵ_c 和微分介电常数 ϵ_d 随电场强度的变化曲线有一些显著的差异.首先,小信号介电常数 ϵ_c 的峰值远远地低于微分介电常数 ϵ_d 的峰值.这个现象可以通过在电场作用中可逆和不可逆电极化机理对介电常数的贡献作出解释.可逆极化机理包括离子和电子位移、电畴壁运动以及缺陷电偶极子取向等在交变电场作用下可逆的运动,在铁电材料中畴壁运动对小信号介电常数 ϵ_c 的贡献是主要的.微分介电常数 ϵ_d 是晶体极化强度 P 随一个递增或递减电场强度的变化率,它包含了只有在强电场作用下才能够发生的,如电畴反转等不可逆运动的介电响应.反铁电体中相邻子晶格之间离子自发位移极化形成的电偶极矩反方向排列,由于离子电偶极矩相互抵消晶体自发极化强度为零.电场诱导下反铁电体转变成离子电偶极矩沿外加电场方向一致排列的铁电体,在这个过程中晶体极化强度发生突变,从电滞回线中可以看到反铁电-铁电转变是一种不可逆过程.由于晶体极化强度突变对介电

常数有一个突出贡献,在反铁电-铁电转变的电场区间,微分介电常数远大于小信号介电常数.在零电场附近的反铁电体和高电场附近极化强度饱和的铁电体中,没有反铁电-铁电相变和电畴反转等不可逆过程,离子、电子和畴壁运动等成为介电响应的主要机理.在这些电场强度区间微分介电常数 ϵ_d 和小信号介电常数 ϵ_c 的数值趋于一致.

另外一个值得注意的现象是微分介电常数 ϵ_d 峰明显地滞后于小信号介电常数 ϵ_c 峰(参见表 1).小信号介电常数 ϵ_c 的峰值出现在极化强度开始突变处,微分介电常数 ϵ_d 的峰值出现在极化强度变化率最大处,两者对应的电场强度有一个明显的差值.这个现象在铁电材料中不明显,在铁电材料中小信号介电常数的峰值与微分介电常数的峰值吻合对应着极化强度 P 等于零时的矫顽电场强度 E_c 处^[8].考虑到在反铁电材料中存在着反铁电-铁电相变,与铁电材料中电畴反转过程比较,需要克服更大的晶格畸变才能够实现反铁电与铁电体电畴之间的转变,这可能是微分介电常数 ϵ_d 峰明显地滞后于小信号介电常数 ϵ_c 峰的一个主要原因.下面从电场作用下反铁电体和铁电体中电畴核的形成和发展过程对这个现象进行探讨(参见图 4).

用于电场诱导反铁电-铁电转变的反铁电材料的化学成分通常选择在反铁电-铁电准同型相界附近,以便能够用比较小电场实现反铁电向铁电的转变.在这个化学组分区间,会有少量铁电相与反铁电相共存.这些铁电相以结构和极化取向起伏的极性微区形式分布在反铁电相基体中.在外界电场作用下,纳米尺度的极性微区将会形成结构和取向确定的畴核.由于在反铁电-铁电转变中,有结构相变和离子自发电偶极矩排列方向改变,相对于铁电材料中的电畴反转,反铁电向铁电转变需要克服更大的应变能.为了减小应变能,一种变通的可能途径是:弱电场中反铁电基体中首先形成小尺寸电畴核,然后在足够强的电场作用下数目众多的电畴核汇合成铁电宏观畴完成反铁电向铁电体的转变.在初始阶段,随着电场强度增加,畴核数量增多、铁电-反铁电畴界面面积随之增大.相应地,畴壁运动对小交变电场作用的介电响应增大,导致小信号介电常数随电场强度增加而增大;当电场强度足够大时,许多的小畴核迅速汇合成了大尺寸铁电宏观畴.伴随着铁电宏观畴的形成和扩展,铁电-反铁电畴界面面积减小,畴壁运动对小信号介电常数的贡献减小,小信号

介电常数随电场强度增加而降低.但是在这个阶段,由于沿着外界电场方向取向的铁电宏观畴形成和扩展,晶体极化强度急剧增加,表征晶体极化强度变化率的微分介电常数随之提高.因此,在偏置电场强度上升支中,形成小信号介电常数峰的电场强度要低于微分介电常数峰的电场强度.在偏置电场强度下降过程中,晶体结构不稳定的铁电态将恢复成稳定的反铁电态,在铁电基体中形成反铁电畴核.随着电

场强度降低,反铁电畴数目增多,反铁电-铁电畴界面面积增大,畴壁运动对小介电常数的贡献增加,小信号介电常数随偏置电场强度减小而增大.在畴核汇合成反铁电宏观畴时,小信号介电常数达到最大值.随着反铁电宏观畴的扩展,反铁电-铁电畴壁面积减小,畴壁运动对小信号介电常数的贡献降低,小信号介电常数随之减小.同时,晶体极化强度快速地降低到零.

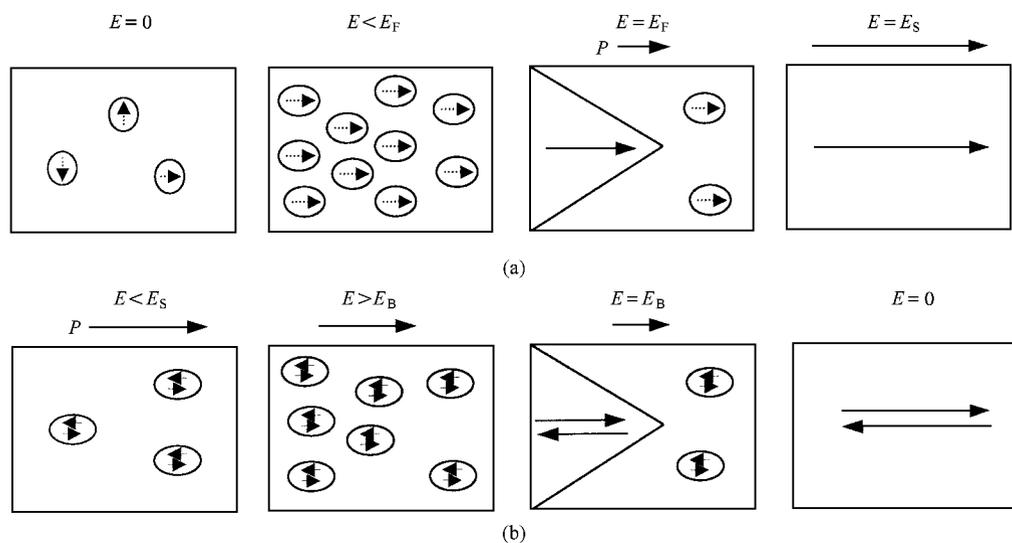


图4 电场作用下电畴和极化强度转变过程 (a)外界电场 E 增加,在反铁电基体中形成铁电畴核.当外界电场 E 大于正向转换电场 E_F 以后,畴核汇合成铁电宏观畴,晶体极化强度 P 增加,反铁电体转变成铁电体.(b)随着外界电场 E 减小,在铁电基体中形成反铁电畴核.当外界电场 E 小于反向转换电场 E_B 以后,畴核汇合成反铁电宏观畴,晶体极化强度降低,铁电体转变成反铁电体

上述在外界电场作用下反铁电材料中电畴的转变过程,可以很好地解释小信号介电常数与微分介电常数随电场强度变化曲线之间的不一致,小信号介电常数存在着峰值,并且先于微分介电常数峰出现等介电现象.在反铁电材料中,实现反铁电向铁电体转变需要克服更大的晶格应变能,先期发展小尺寸、多数目的畴核比形成大尺寸的宏观畴在能量上更为有利.近年来,Vieheland 和 Menguy 等人采用高分辨率电镜观测到反铁电畴和极性微区^[4],这些结果验证了反铁电材料微观组织结构的图像,而反铁电材料在强电场中的介电行为对了解这些微观组织结构的转变过程提供了有用信息.

4. 结 论

锆钛酸铅反铁电材料中,微分介电常数 ϵ_d 和小

信号介电常数 ϵ_c 随电场变化曲线之间的差异是由于材料介电响应机理的不同造成的.弱电场中,随着电场强度增加,反铁电基体中形成的铁电畴核数目增多,铁电-反铁电畴壁面积增大,畴核极化取向和畴壁运动的可逆极化贡献增加,导致小信号介电常数 ϵ_c 增大;当外界电场强度足够大后,畴核发展成铁电宏观畴,铁电-反铁电畴壁面积减小,畴壁运动等可逆极化贡献减小,小信号介电常数 ϵ_c 随之降低.在反铁电转变成铁电体的过程中,随着铁电宏观畴的扩展,晶体极化强度迅速提高,引起微分介电常数 ϵ_d 急剧提高.考虑到反铁电-铁电转变中涉及晶体结构和离子自发电偶极矩排列方式的转变需要克服更大的能量势垒,先期有一个比较长的电畴核孕育阶段是可能的,这可能是在反铁电材料中微分介电常数 ϵ_d 峰显著滞后于小信号介电常数 ϵ_c 峰的一个主要原因.

- [1] Mock W and Holt W H 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 5846
- [2] Pan W Y , Zhang Q M , Bhalla *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **72** 593
- [3] Bobner V , Kutnjak Z , Pirc R *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **60** 6420
- [4] Menguy N , Caranom C , Hilczer B *et al* 1999 *J. Phys. Chem. Sol.* **60** 625
- [5] Feng Y J , Yao X and Xu Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1606 (in Chinese) [冯玉军、姚 熹、徐 卓 2000 物理学报 **49** 1606]
- [6] Xu B M , Gross L E and Bernstein J J 2000 *Thin Solid Films* **377** 712
- [7] Lines M E and Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford University Press)
- [8] Lohse O , Bolten D , Grossmann M *et al* 1998 *Thin Films VI. Symposium. Mater. Soc.* 267
- [9] Bobner V , Kutnjak Z and Levstik A 2001 *J. Euro. Ceram. Soc.* **21** 1319
- [10] Zhao M L , Wang C L , Zhong W L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 420 (in Chinese) [赵明磊、王春雷、钟维烈 等 2002 物理学报 **51** 420]

Dielectric behaviour of antiferroelectric lead zirconate titanate under strong electric field^{*}

Feng Yu-Jun Xu Zhuo Wei Xiao-Yong Yao Xi

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

(Received 2 July 2002 ; revised manuscript received 9 September 2002)

Abstract

The dielectric behaviour of antiferroelectric lead zirconate titanate has been studied by measuring the polarization and capacitance changes with the electric field. The results show that the differential dielectric constant ϵ_d calculated from the polarization versus electric field curve exhibits sharp peaks at the electric fields that switch an antiferroelectrics-ferroelectrics transition, and the maximum value of ϵ_d can reach up to 41000. The small-signal dielectric constant ϵ_c measured will decrease rapidly during the phase transition from an antiferroelectric state to a polarized ferroelectric state by increasing the dc bias field, and ϵ_c will increase during the ferroelectric state returns to the original antiferroelectric state by reducing dc bias field. It is noticed that the extreme values of the differential dielectric constant ϵ_d are electric hysteretic to the extreme of the small signal dielectric constant ϵ_c . These phenomena are analyzed by using the electric domain evolution under an electric field.

Keywords : antiferroelectric lead zirconate titanate , dielectric behavior , strong electric field condition

PACC : 7770 , 7780 , 6470

* Project supported by the National Key Basic Research and Development Program (Grant No. 2002CB613307)