

直流偏压对压力诱导反铁电陶瓷去极化性能的影响*

戴中华^{1)†} 姚 熹²⁾ 徐 卓²⁾

1) (南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

2) (西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049)

(2008 年 9 月 23 日收到, 2008 年 10 月 30 日收到修改稿)

采用掺铌的锆钛锡酸铅 (PNZST) 反铁电陶瓷作为研究对象, 研究了不同的直流电场作用下, 等静压力诱导极化态反铁电陶瓷发生去极化过程 (同时发生铁电/反铁电相变) 的规律. 当极化态样品两端电场强度为 6 kV/cm 时, 去极化压力为 128.8 MPa; 当极化态样品两端电场强度为 -6 kV/cm 时, 去极化压力为 74.2 MPa. 在与极化电场方向相反的外加电场作用下极化态样品具有较小的去极化压力. 讨论了外加直流电场影响极化态反铁电陶瓷去极化压力的内在机理, 得到了不同外置电场下的去极化压力, 并绘制了该材料的外加直流电场 (E) - 压力 (p) 相图.

关键词: 去极化, 反铁电体, 相变

PACC: 7730, 7780, 7780B

1. 引 言

组分位于铁电/反铁电相界附近的反铁电体可以在较低电场作用下转变成铁电体, 铁电体在压力的作用下又会发生去极化过程, 同时发生铁电-反铁电相变 (FE/AFE), 去极化过程中会发生晶体结构和极化强度 P_r 的改变^[1]. 铁电/反铁电 PZST 陶瓷具有多种机敏及能量转换功能, 目前借助现代表征技术已经深入研究了它的结构特征、相变性能及机理, 针对其特殊的性能, 已开发了各种功率器件, 利用其大应变量的特征用作 Actuators, 如 Rainbow, Moonie^[2-4], 利用其形状记忆特性用作各种微机械夹持器^[5,6]. 利用其压致相变过程中电荷释放的突变特性用作爆电换能器^[7].

一般对影响铁电陶瓷去极化过程的因素中主要考虑到温度及组分对它的影响, 如随着温度的升高, PNZST 陶瓷铁电相的稳定性有所增加, 需要较大的相变压力才能转变到反铁电态, 发生去极化过程, 而随着温度的升高, PLZST 陶瓷去极化压力降低^[8,9]. 随着 Zr 元素含量的增加, $Pb_{0.97}La_{0.02}[(Zr_xSn_{0.886-x})Ti_{0.114}]O_3$ 陶瓷 FE-AFE 去极化压力也会降低^[10].

本工作主要研究外加偏置电场对极化态

$Pb_{0.99}Nb_{0.02}[Zr_{0.75}Sn_{0.20}Ti_{0.05}]_{0.98}O_3$ 反铁电陶瓷的去极化压力的影响. 实验结果表明, 极化态 PNZST 陶瓷的去极化压力的大小不仅与外加偏置电场的大小, 也与电场的方向有关, 而且剩余极化强度与外加偏置电场也有关, 这使得利用外加电场调节反铁电陶瓷发生去极化过程 (铁电-反铁电相变) 的压力及释放电荷的强度成为可能.

2. 实验方法

以分析纯 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Nb_2O_5 为原料, 采用传统电子陶瓷制备工艺, 将原料粉未经配料、球磨、煅烧、二次球磨和成型后, 将试样放置于封闭的刚玉坩埚中, 在富铅气氛条件下 1260°C 保温 2 h 烧结. 烧结而成的试样切片尺寸为 $\Phi 10$ mm \times 0.5 mm, 样品切片两面涂的银浆直径不一样, 一面为 $\Phi 10$ mm, 另一面中间直径为 $\Phi 6$ mm 的部分, 这样可以防止电极两端在较高电压下边缘击穿的现象出现. 样品两端的极化电压为 2.4 kV/mm, 极化后, 用 ZJ-2 型准静态测试仪测得极化样品的压电系数 $d_{33} = 92 \times 10^{-12}$ C/N. 电滞回线的测量采用改进的 Sawyer-Tower 电路, 测试用频率为 1 Hz 的正弦波.

等静压力是通过 120 t 四柱双缸液压机双向加

* 国家重点基础研究发展计划 (973 项目) (批准号: 2009CB623306), 国家自然科学基金项目 (批准号: 60528008), 江西省自然科学基金 (批准号: 2009JX02171) 和南昌航空大学资助项目 (批准号: ZA200801202) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhundai@mail.xjtu.edu.cn

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.以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(即 10 个大气压)相对误差小于 2×10^{-3} .

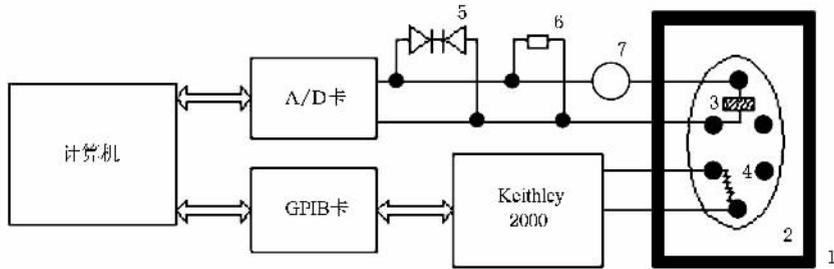


图 1 直流偏压下的压致相变测试系统构成图(1. 液压机;2. 压腔;3. 样品;4. 锰铜丝;5. 瞬态电压抑制二极管;6. 采样电阻 R ;7. 直流电压源)

测试系统实验装置及测试电路如图 1 所示.在该系统中引入一个直流电源,直流电源的型号是 PS350/01,以研究直流偏置电压对材料相变压力的影响.以前的电路中以电容做为储能元件,但收集的电荷不能很快释放掉,这里我们用采样电阻替代了原来电路中的采样电容.实验时,样品与一个 $100 \text{ k}\Omega$ 的采样电阻 R 串连,由于样品的电阻 R' 近似无穷大($R' \gg R$),而 $V/V' = R/R'$,故 $V' \gg V$ (V' 为样品上的分压, V 为采样电阻上的分压),直流电压基本上全部加在样品上.当等静压力增大到使得 FE/AFE 相变得以发生时,极化态样品在瞬间释放出大量的电荷,此时采样电阻两端的电压值会突然增大,其压力-电压曲线上会出现一个峰值.放电峰的高低一方面取决于样品本身,表明了释放电荷的大小,更主要的是同放电速率有关.

当压腔内的压力增大到使得样品发生 FE/AFE 相变时,样品在瞬间释放出大量的电荷,此时采样电阻两端的电压值会突然增大.实验中直接测得的数据是采样电阻两端的电压值与其对应的压力值.样品释放的电荷量及剩余极化强度可以根据下式计算得出:

$$I = \frac{dQ}{dt}, \quad dQ = Idt,$$

$$Q = \int_0^t Idt = \int_0^t \frac{U}{R} dt = \sum_{i=1}^n \frac{U_i}{R} \Delta t,$$

$$P_r = \frac{Q}{A}, \quad (1)$$

式中, P_r 为剩余极化强度, Q 为压致相变过程中流过电阻的总电量, A 为样品的底面面积, R 为与样品串联的 $100 \text{ k}\Omega$ 采样电阻, U_i 为某个时刻电阻两端

的电压, Δt 为两次计时的间隔时间.

3. 结果与讨论

3.1. 电滞回线及电压-相变压力关系

由该新鲜样品室温下的第一圈电滞回线(图 2)可知,材料为亚稳态反铁电陶瓷,施加较大的电场后就极化为铁电态,其第二圈电滞回线即为典型的铁电体的电滞回线.样品的矫顽场 E_c 是 8.5 kV/cm ,该试验选择的电压都低于此值,以避免重新极化并导致极化方向发生改变.

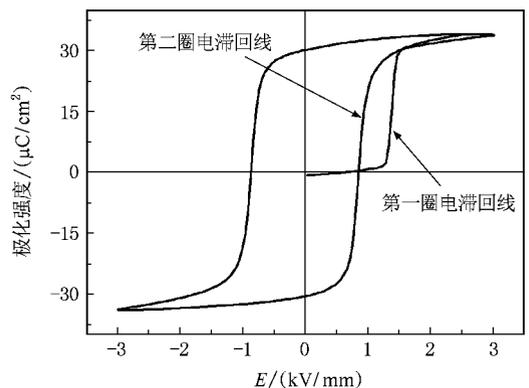


图 2 新鲜样品的电滞回线

图 3 为不同的外加电场下极化态样品发生铁电-反铁电相变的等静压力与采样电阻上电压的关系图.纵坐标为电阻 R 上的电压,该电压的峰值对应着样品发生铁电-反铁电相变(同时发生去极化)的相变压力.可以看出不加偏置电压的情况下发生

压致相变的压力是 107.7 MPa. 当样品两端的直流电场增加到 2, 4 和 6 kV/cm 时, 样品的相变压力也相应增加为 116.1, 120.3 和 128.8 MPa; 当样品两端的直流电场为 -2, -4 和 -6 kV/cm 时, 样品相变压力分别为 92.1, 82.6 和 74.2 MPa. 这里负的电场是指外加电场的方向与样品极化电场的方向相反.

试验结果揭示出这样的规律: 在样品两端施加正向偏置电场会增加铁电-反铁电相变的相变压力, 偏置电压越高, 诱导样品去极化过程 (FE/AFE 相变) 的等静压力 p 越大. 样品两端施加反向的偏置电压将导致 FE/AFE 相变的相变压力降低, 且在不超过矫顽电场的前提下, 施加的反向偏压绝对值越大, 相变压力越低.

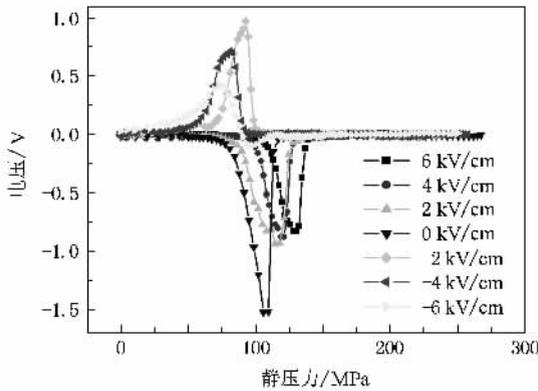
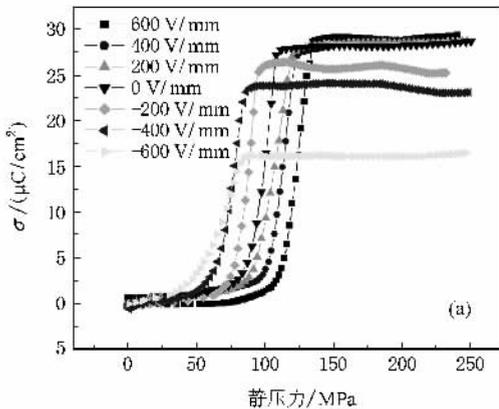


图 3 样品串联电阻两端电压与等静压力的关系



3.2. 剩余极化强度 P_r 与外加偏置电场的关系

当对极化态样品施加等静压力时, 样品发生 FE/AFE 相变, 这时其表面吸附的电荷会通过回路释放出来, 同时其剩余极化强度 P_r 会下降到零, 所以这个过程也是极化样品去极化的过程.

根据图 3 的结果由 (1) 式可以计算出不同的等静压力及偏置电压下样品释放的电荷量, 计算结果见图 4 (a), 纵坐标显示的是随着压力的变化, 单位面积的极化样品释放的电荷量 s , 剩余极化强度 P_r 等于单位面积样品释放的总的电荷量. 当样品两端加正的偏置电压时, 样品释放出的电荷较多, 加负的偏置电压时释放的电荷较少. 这是由于正向偏置电压的存在加强了电畴的排列, 从而加强铁电相、降低反铁电相的稳定性, 在这种情况下需要更大的等静压力才能使铁电相转变为反铁电相, 从而发生去极化的过程; 反之, 随着负向偏置电压的增加, 电畴定向排列的稳定性下降, 铁电相的稳定性降低, FE/AFE 相变的相变压力 p_c 和剩余极化强度 P_r 都逐渐减小. 图 4 (b) 则显示在样品两端施加正向偏置电场时, 其内部存储的电荷就越多, 剩余极化强度也越大, 发生 FE/AFE 相变时释放出来的能量也越大, 当电场达到 2 kV/cm 时, P_r 增长就越来越缓慢. 当施加反向电荷时, P_r 呈现迅速降低的现象.

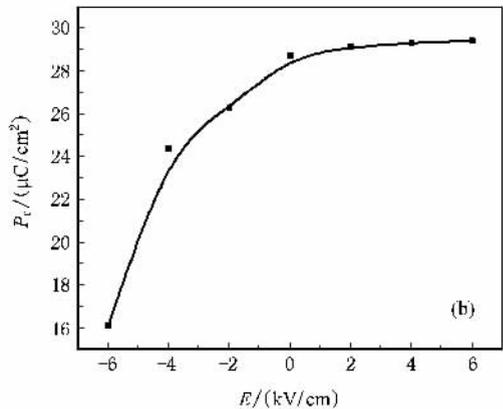


图 4 极化样品的电荷面密度与外场关系曲线 (a) 单位面积样品释放电荷与等静压力关系 (b) 剩余极化强度与外加电场关系

根据材料在不同方向的偏置电场下有不同的相变特性, 结合徐卓等的研究结果^[8,11]我们得到相变压力与偏置电压关系的经验公式, 可以用来定量描述外加偏压及温度等因素对极化态反铁电陶瓷发生压力诱导去极化 (FE/AFE 相变) 压力的影响:

$$p_c(E^\pm) = p_0 + \alpha_0(T - T_0) + kE^\pm, \quad (2)$$
 式中 $p_c(E^+)$ 为正向偏置电场下发生 FE/AFE 相变的相变压力, $p_c(E^-)$ 为反向偏置电场下发生 FE/AFE 相变的相变压力, p_0 为室温及零电场状态下的 FE/AFE 相变压力, T_0 为室温温度, 温度 T 的单位为

K, α_0 为常数.

图 5 显示亚稳态铁电体的 p - E 相图. 可见正向偏置电场增大样品的铁电区域, 在较高的等静压力下, 极化的反铁电体还能以铁电态存在.

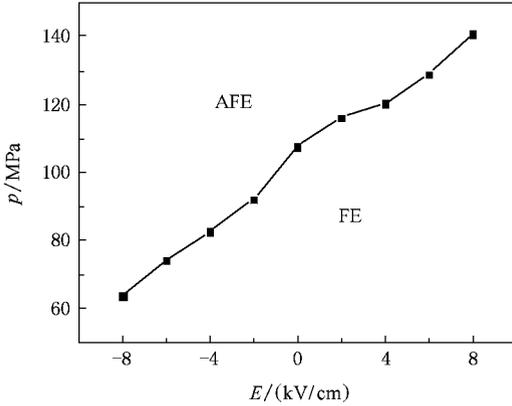


图 5 极化态 PZNST 陶瓷的 p - E 相图

4. 结 论

反铁电体材料相邻晶格的自发极化方向相反, 在外加电场的作用下, 极化方向会趋向一致, 而等静压力又会使其发生铁电-反铁电相变, 破坏这个一致性, 使得其相邻晶格的自发极化方向反向排列, 同时发生去极化现象, 而在施加等静压力的过程中, 正向外加电场有利于极化电荷的累积, 而不利于去极化过程的发生, 反向外加电场的的作用则正好相反.

由实验可以看出, 随着外加正向电场的增大, 极化态 PZNST 反铁电陶瓷样品去极化(铁电/反铁电相变)压力逐渐增加; 在低于矫顽场 E_c 的前提下, 随着外加反向电场值的增大, 极化态反铁电 PZNST 陶瓷去极化(铁电/反铁电相变)压力逐渐减小. 在施加正向电场时, 样品里储藏的能量增多, 剩余极化强度 P_r 增大, 而施加反向电场时, 样品释放出来的能量减少, 表现为剩余极化强度 P_r 减小.

[1] Feng Y J, Xu Z, Wei X Y, Yao X 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1255 (in Chinese) [冯玉军、徐卓、魏晓勇、姚熹 2003 物理学报 **52** 1255]

[2] Li G, Furman E, Haertling G H 1996 *Ferroelectrics* **188** 233

[3] Haertling G H 1994 *Am Ceram Soc Bull* **73** 93

[4] Pan W Y, Pan C Q, Zhang Q M *et al* 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 6014

[5] Furuta A, Oh K Y, Uchino K 1990 *Proc. 7th ISAF, IEEE* 525

[6] Oh K Y, Furuta A, Uchino K 1990 *Proc 7th ISAF, IEEE* 457

[7] Cheng Z M, Lian J Y, Wang Y L 1990 *Ferroelectrics* **101** 225

[8] Xu Z 2004 *Phase transition and dielectric properties of ferroelectric/antiferroelectric ceramics under hydrostatic pressure* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University) (in Chinese) [徐卓 2004 铁电/反铁电陶瓷等静压相变与介电性能研究 (西安: 西安交通大学)]

[9] Xu Z, Wang F L, Feng Y J *et al* 1999 *Ferroelectrics* **229** 103

[10] Wang J, Xu Z, Dai Z H, Yao X 2007 *Journal of Electroceramics* **21** 287

[11] Xu Z, Feng Y J, Zheng S G, Jin A, Wang F L, Yao X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1787 (in Chinese) [徐卓、冯玉军、郑曙光、金安、王方林、姚熹 2001 物理学报 **50** 1787]

Effect of DC bias on pressure-induced depolarization of $\text{Pb}(\text{Nb}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics^{*}

Dai Zhong-Hua^{1)†} Yao Xi²⁾ Xu Zhuo²⁾

1) (*Department of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China*)

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

(Received 23 September 2008 ; revised manuscript received 30 October 2008)

Abstract

The polarization and depolarization of antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Nb}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics under dc bias were studied under hydraulic pressure ranging from zero to 250 MPa. It was found that the antiferroelectric ceramic can be induced to a metastable ferroelectric state and that the ceramic at this ferroelectric state can be switched to the antiferroelectric state by using hydraulic pressure. The hydraulic pressure that induces the transition from the ferroelectric to the antiferroelectric states increases with the positive and decreases with the negative dc bias. The electrical energy stored in the poled ceramics at its ferroelectric state releases during the transition from the ferroelectric to antiferroelectric state, which results in a strong current pulse across the ceramic. Based on the results, the pressure-electric field phase diagram for polarized PNZST ceramics was established.

Keywords : depolarization, antiferroelectric, phase transition

PACC : 7730, 7780, 7780B

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (973 Program) (Grant No. 2009CB623306), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60528008), the Science Foundation of Jiangxi Province (Grant No. 2009JX02171) and the Foundation of Nanchang Hangkong University (Grant No. ZA200801202).

[†] Corresponding author. E-mail: zhldai@mail.xjtu.edu.cn