

PLZST 反铁电陶瓷电场诱导 相变与相稳定性的研究

刘 鹏 杨同青 王志宏

徐 卓 张良莹 姚 熹

(西安交通大学电子材料与器电研究所, 西安 710049)

(1998 年 2 月 23 日收到; 1998 年 3 月 20 日收到修改稿)

在三方铁电(FE)-四方反铁(AFE)的准同型相界附近制备了一系列组份为 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0.09$ 或 0.1 ; $0.16 \leq y \leq 0.38$) 的反铁电陶瓷. 研究了 Sn 含量 y 对电场诱导 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 相变电场 E_c 、反铁电双电滞回线损耗 ΔE 、以及温度诱导 $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ 相变温度 T_{FE} 、 $\text{AFE} \rightarrow \text{顺电(PE)}$ 相变温度 T_c 的影响. 沿 AFE-FE 相界 Ti 含量一定的条件下, E_c 随着 Sn 含量 y 的增加而增大, ΔE 减小, T_{FE} 与 T_c 均降低. 场诱相变的回线参量 E_c , ΔE 与相变温度 T_{FE} 和 T_c 相关联. 在直流偏压下用原位 X-射线衍射表征了相变时晶格结构的变化, 结果表明, 当电场达到 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 相变临界场时, 伴随相变的发生, 晶格结构由四方相转变为三方相, 晶胞体积增大.

PACC: 7780; 6470

1 引 言

在 0.2 mol% La 改性的 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZST) 相图中, 组份位于反铁电(AFE)-铁电(FE)相界附近的反铁电陶瓷在外电场 E_c 的诱导下能够实现 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 相变, 伴随四方 $\text{AFE} \rightarrow$ 三方 FE 相变的产生, 极化强度 P 和纵向位移 χ 发生突变, P 从零达到 $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 而 χ 最大可以达到 0.5%—0.8%^[1], 这类相变机敏陶瓷已被用作具有开关特征的大位移多层驱动器件, 近年来已受到人们的广泛关注^[2]. 为了在一定的激发场下诱导出大位移量, 设法降低相变场 E_c 是一个有效的方法^[3]. 另外, 为了减小在交变电场下的热滞损耗, 还应该尽量减少反铁电双电滞回线的回滞宽度 ΔE , 这样才能实现较小的激发场下诱发相变, 同时使器件工作稳定的目的. 本文在 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 相图中, 沿 AFE-FE 相界制备了一系列反铁电陶瓷, 研究了反铁电双电滞回线特征参数 E_c , ΔE 与组份、铁电-反铁电相变温度 T_{FE} 以及反铁电-顺电相变温度 T_c 之间的关系, 发现 E_c , ΔE 与 AFE 、FE 相的热稳定性相关联, 这为裁剪宏观电学性质提供了实验依据. 最后, 用原位 X 射线衍射测量了电场诱导相变时晶格结构的变化, 并讨论了晶格相变引起宏观体积的

变化.

2 实 验

样品用传统陶瓷工艺制备, 配比为 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0.09$ 或 $0.1; 0.16 \leq y \leq 0.38$), 标记为 PLZST 2/10 x /10 y , 如组份为 $x=0.09$, $y=0.25$ 的试样标记为 PLZST 2/9/25. 各研究点在相图 1 中 AFE-FE 准同型相界附近^[4]. 相应元素的氧化物按比例配制、加酒精湿磨混匀后烘干; 900℃ 预烧 2 h 后再球磨, 最后压制成 $\phi 12$ mm 的圆片状试样. 用双坩埚法在 Pb 气氛中 1200℃—1280℃, 2 h 烧结成瓷. 烧成样的密度可以达到理论密度的 98%, 厚 0.7 mm 的试样施加 Ag 电极后作电性能测试. 厚 0.2 mm 试样双面镀金作原位 X 射线测试, 衍射在转靶 Rigaku 上进行, 扫描范围 $2\theta=20\text{—}100^\circ$, 扫描速度 $0.5^\circ/\text{min}$, 自制的样品架可作变温与变场同步测试. 电滞回线和电致伸缩分别采用 Sawyer-Tower 线路和电感测微仪同步测量, 测微仪精度为 $0.01\text{ }\mu\text{m}$, 测量用 0.37 Hz 的正弦交流信号, 高场由 Trek Model 609A 产生. 所有信号均由计算机采集.

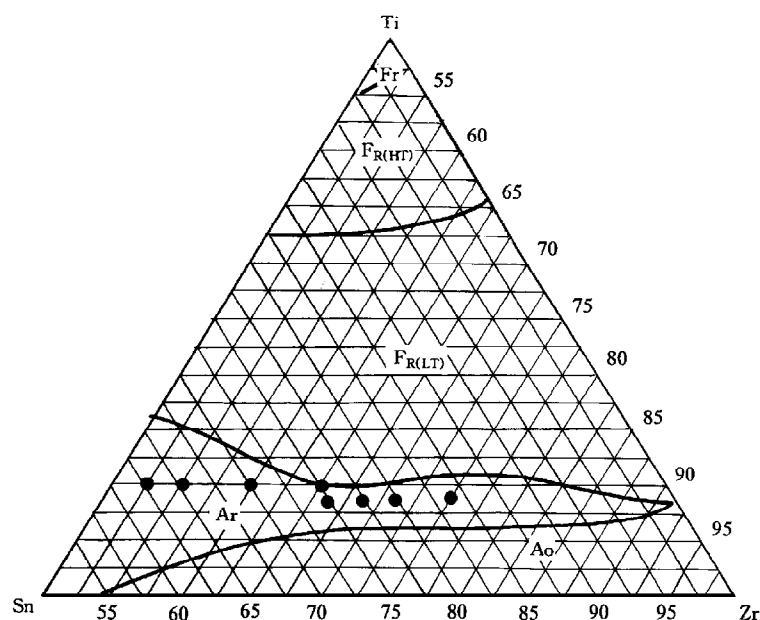


图 1 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 在 25℃ 下的相图^[4]

介电常数和介电损耗由 HP4172 测量, 频率为 1kHz, 升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围从 -100°C 到 180°C . 铁电、反铁电、顺电相之间的相变温度由介电温谱的测试结果得到. 所有测量数据均由计算机采集.

3 结果与讨论

3.1 铁电相-反铁电相-顺电相之间转变温度 T_{FE} 和 T_c

图 2 为 PLZST2/9/16, 2/9/23, 2/9/25 三个样品的损耗角正切 $\tan \delta$ 随温度的变化关系, 样品在低温下均为铁电相, 随温度升高逐渐转变为反铁电相和顺电相. 温度诱导 FE-AFE 相变时介电常数没有明显的变化, $\tan \delta$ 随温度的升高而逐渐从 10^{-2} 量级下降到

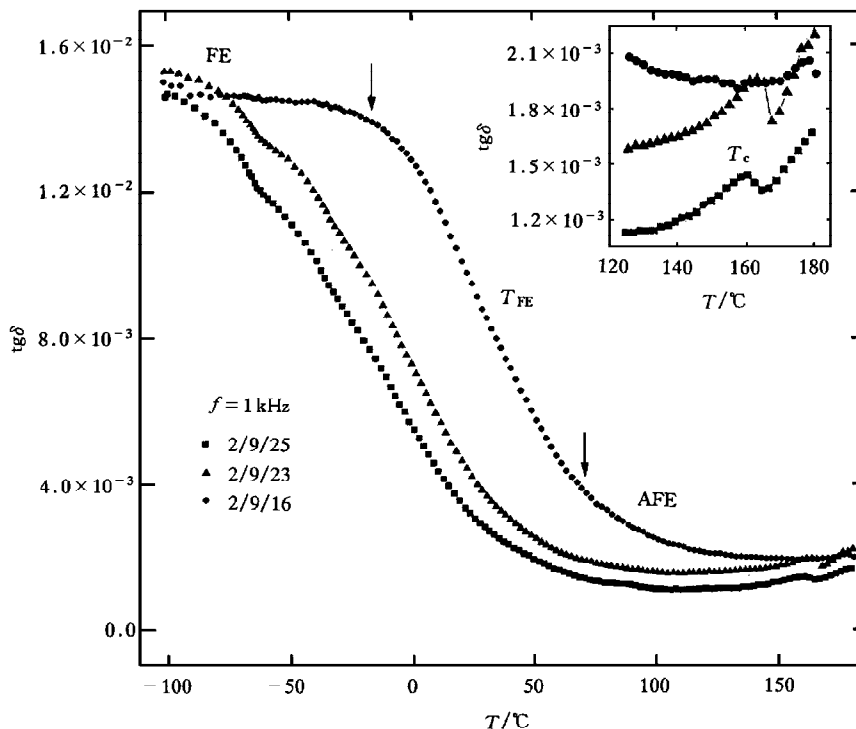


图 2 1kHz 下不同组份 PLZST 样品的损耗角正切 $\tan \delta$ 随温度的变化关系

10^{-3} , 没有峰值出现. 这表明, 相变是在一个很宽的温度范围内逐渐完成, 这一扩散相变特征与 AFE、FE 两相在此温度范围内共存相关联^[5]. FE-AFE 相变温度 T_{FE} 取 $\tan \delta$ 值下降约一半时对应的温度, 分别为 25°C , -15°C 和 -34°C . 在实验中, 这一相变温度亦可以更准确的用极化样品 FE $\rightarrow$ AFE 相变时释放的热释电流峰来确定, 两种方法所得到的相变温度基本一致. 与 FE-AFE 相变不同, AFE-PE 相变伴随一明显的损耗峰, 相变温度 T_c 由图 2 插图中 $\tan \delta$ 峰值所对应的温度来确定, 分别为 177°C , 163°C 和 159°C . 上述两个相变温度与 Sn 含量的关系见图 3, 对 Ti 含量 $x=0.09$ 和 0.1 两个系列, T_{FE} , T_c 均随 Sn 含量的增加而降低. 当 Sn 含量 y 由 0.16 增大到 0.38 时, T_{FE} 从 25°C 减小到 -55°C , T_c 从 177°C 减小到 129°C . 这表明 Sn 含量增大时 AFE 相在室温下更趋稳定.

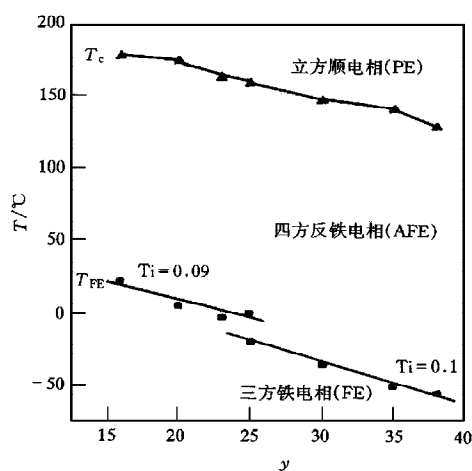


图3 不同组份 $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 在 Ti 含量 $x=0.09$ 或 0.1 下铁电-反铁电相变温度 T_{FE} 和反铁电-顺电相变温度 T_c 与 Sn 含量的关系

3.2 AFE, FE 相稳定性与双电滞回线参数 $E_c, \Delta E$ 的关系

图4给出了六个不同组份的试样在 30°C 时的反铁电双电滞回线. 可见, 不同样品的回线形状虽然相似, 但是 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 转变临界场 E_c , 回滞宽度 ΔE , 以及极化强度 P 均有明显差异. E_c 和 ΔE 的物理意义见图4, 其中 E_c 为电场增大时 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 转变临界场, 而 E_b 为电场减小时 $\text{FE} \rightarrow \text{AFE}$ 转变的反向临界场. 对 Ti 含量 $x=0.09$ 和 0.1 两个系列, E_c 随 Sn 的增加而增大, ΔE 随 Sn 含量的增大而减小, 极化强度也减小.

图5分别给出了 $E_c, \Delta E$ 与相变温度 T_{FE} 和 T_c 的关系. 图5(a)中 E_c 随 T_{FE} 的增大而减小. 这表明, 室温下 AFE 相的稳定性

(即 T_{FE} 值) 决定了电场诱导 $\text{AFE} \rightarrow \text{FE}$ 转变临界场的大小. T_{FE} 越低, 室温下 AFE 相越稳

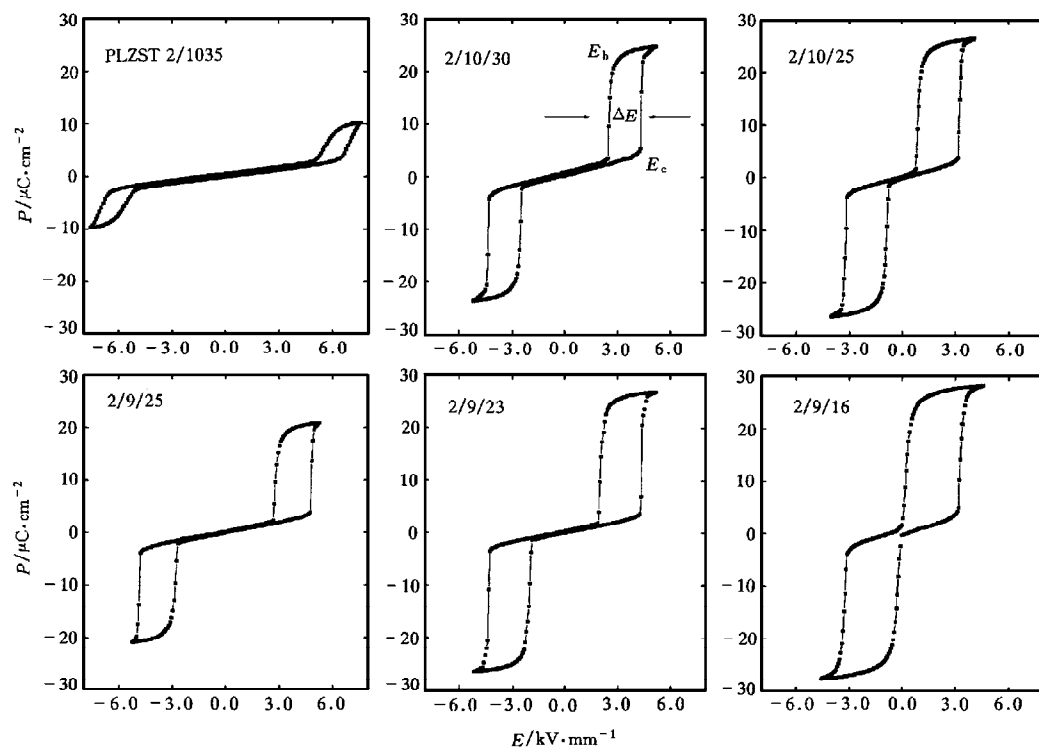


图4 不同组份 PLZST 试样在 30°C 下的双电滞回线

定, E_c 越大; 相反, 当 T_{FE} 接近室温时, E_c 减小. $E_{c0} = 3.2 \text{ kV/mm}$ 是这一系统的最小临界场, 当 T_{FE} 再提高时, 亚稳反铁电态出现^[6], 反铁电双电滞回线失去可逆性, P - E 回线第一周期显示反铁电特征, 而第二周期为铁电回线特征.

图 5(b) 为 ΔE 与 T_c 的变化关系, 随着 T_c 从 177°C 降低到 129°C 时, ΔE 线性地从 3 kV/mm 减小到 1.3 kV/mm . ΔE 随 T_c 的减小而减小反映了热激活促进了诱导铁电态向稳定的反铁电态的转变, T_c 越接近室温, 电场诱导的铁电相越不稳定, 图 4 中的 E_b 越接近 E_c .

E_c 与 T_{FE} 相关联, 根据热力学分析^[6], $E_c \cong -(\Delta H / P_F T_{FE})(T - T_{FE})$, 其中 ΔH 为温度 T 下电场诱导 $AFE \rightarrow FE$ 相变时的焓变, P_F 为诱导铁电态的极化强度, 因此 E_c 随 $(T - T_{FE})$ 的减小而下降, 与图 5(a) 中 E_c 随 T_{FE} 的变化趋势一致. 可见, 电场诱导 $AFE \rightarrow FE$ 相变的临界场 E_c , 回滞损耗 ΔE 分别与两个相变温度 T_{FE} 与 T_c 相关联. 通过对 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 在 B 位进行组份调节, 可以获得具有不同双电滞特征的反铁电陶瓷, 但是不能同时实现降低 E_c 和 ΔE 的目的. 为实现这一目的, 在 A 位用部分 Ba 置换 Pb, 通过调控 T_{FE} 和 T_c 可使回线形状得到进一步优化^[7]. 另外, 这里仅考虑了 AFE/FE 两相稳定性这一内禀因素对场诱相变特征的影响, 实际上这一过程还受电畴结构, 缺陷等非内禀因素的影响, 有待于进一步研究.

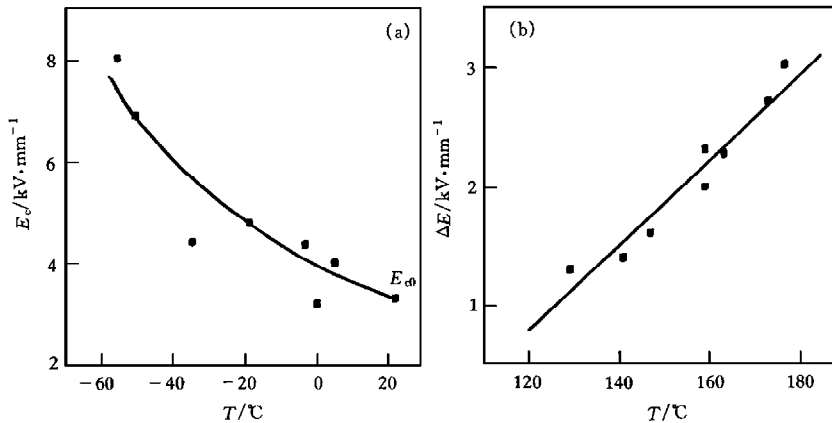


图 5 PLZST 反铁电陶瓷的双电滞回线参数 E_c 与 T_{FE} (图 5(a)), ΔE 与 T_c (图 5(b))的关系

3.3 电场诱导 $AFE \rightarrow FE$ 结构相变的原位 X 射线研究

为了研究电场下 $AFE \rightarrow FE$ 结构相变, 及其对宏观位移的影响. 图 6 给出了试样 PLZST 2/10/25 在室温下, 偏置电场分别为 0 和 4.3 kV/mm 下的原位 X 射线衍射谱, 衍射角 2θ 从 35° 到 85° . 在未加外电场的情况下, 样品为四方相结构. 依据图中各衍射峰, 用最小二乘法可求得四方相的晶格参数 $a_t = 0.4145 \text{ nm}$, $c_t = 0.4109 \text{ nm}$. 当外电场达到 $E = 4.3 \text{ kV/mm}$ 时, (002) , (103) , (202) , $(10\bar{3})$ 等面的衍射峰消失, 而反映三方相结构特征的 (111) , (222) 衍射峰分裂出 $(\bar{1}11)$ 和 $(\bar{2}22)$ 峰, 其他三方相衍射峰强度增强, 衍射 2θ 角发生移动, 样品转变为三方相结构, 晶格参数 $a_R = 0.4137 \text{ nm}$, $\alpha = 89.82^\circ$ (各轴夹角很

接近 90° , 所以也称伪立方相). 图 7 给出了这一结构相变的示意图, 由于图 6(a) 的衍射谱中没有明显的超晶格衍射峰出现, 所以仅考虑初基晶胞. 其中 P_a 和 P_b 是四方反铁电相中的两个反向自发极化矢量(实际应是两个子晶格内的自发极化), P_s 是三方铁电相沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的自发极化强度. 由于相变前、后两个相的轴比 $a_R/c_t > 1$, 相变引起四方相 c 轴伸长, 而 a 轴由于 $a_R/a_t < 1$ 而收缩. 在宏观上晶格结构的变化将引起纵向(c 轴方向)伸长. 因为 c 轴的增加大于 a 轴的减小, 相变后晶胞体积将增大 $\Delta V/V = 0.3\%$, c 轴增大 $(a_R - c_t)/c_t = 0.68\%$, 这一值应是结构相变引起宏观体积和纵向应变的最大值, 与测量结果一致^[3,8].

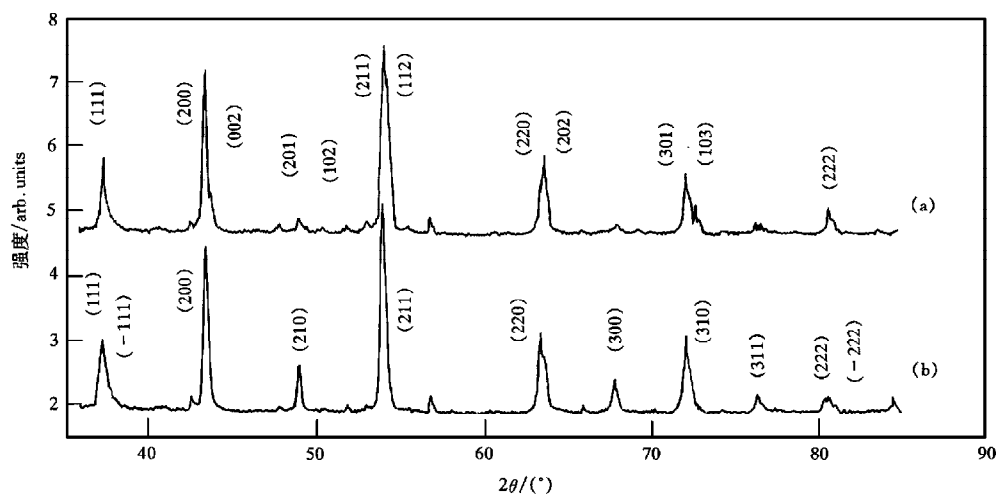


图 6 偏置电场下四方相到三方相转变的原位 X 射线衍射谱 (a) $E=0$; (b) $E=4.3$ kV/mm

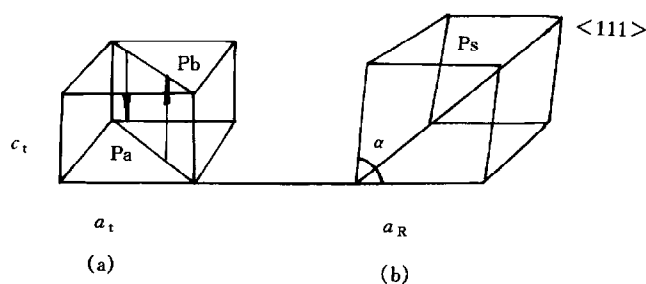


图 7 电场诱导四方反铁电相(a)到三方铁电相(b)转变的示意图

4 结 论

在三方铁电(FE)-四方反铁(AFE)的准同型相界附近制备了一系列组份为 $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x = 0.09$ 或 0.1 ; $0.16 \leq y \leq 0.38$) 反铁电陶瓷. 研究了反铁电双电滞回线的相变场强 E_c 、回滞损耗 ΔE 与 Sn 含量 y 的关系. 发现当 y 值从

0.16 增大到 0.38 时,宏观电学性质发生规律性变化:(1)电场诱导 AFE $\rightarrow$ FE 相变临界场 E_c 从 3.2 kV/mm 增大到 8 kV/mm,而 ΔE 从 3 kV/mm 减小到 1.3 kV/mm;(2)温度诱导 FE $\rightarrow$ AFE 相变温度 T_{FE} 从 25 $^{\circ}\text{C}$ 降低到 -55 $^{\circ}\text{C}$,AFE $\rightarrow$ 顺电相的相变温度 T_c 从 177 $^{\circ}\text{C}$ 减小到 129 $^{\circ}\text{C}$;(3) E_c 值与室温下 AFE 相的稳定性(T_{FE} 的大小)相关联,而 ΔE 与热激活能的强弱(T_c 的大小)相关联。(4)当电场达到 AFE $\rightarrow$ FE 相变临界场时,晶格结构由四方相转变为三方相,伴随相变的发生晶胞体积增大。

- [1] W. Y. Pan et al., *J. Appl. Phys.*, **66**(1989), 6014.
- [2] R. E. Newnham, G. R. Rusehan, *The Am. Ceram. Soc. Bul.*, **75**(1996), 51
- [3] Liu Peng, Yang Tongqing, Xuo Zhuo, Zhang Liangying, Yao Xi, Chinese Science Bulletin (to be published) (in Chinese)
- [4] D. Berlincourt, IEE, Transaction on Sonics and Ultrasonics, Sup-13(1966), 116
- [5] V. M. Ishchuk, V. L. Sonolev, N. A. Spiridonov, A. A. Babichenko, *Ferroelectrics*, **157**(1994)215.
- [6] P. Yang, D. A. Payne, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992)1361
- [7] S. E. Park, K. Markowski, S. Yoshikawa, L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(1997)407.
- [8] K. Markowski, S. E. Park, S. Yoshikawa, L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1996)3297

INVESTIGATION OF ELECTRIC FIELD-INDUCED ANTIFERROELECTRIC TO FERROELECTRIC PHASE TRANSITION AND PHASE STABILITY OF PLZST CERAMICS

LIU PENG YANG TONG-QING WANG ZHI-HONG XU ZHUO ZHANG LIANG-YING YAO XI

(Electric Materials and Device Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(Received 23 February 1998; revised manuscript received 20 March 1998)

ABSTRACT

We have prepared antiferroelectric ceramics with compositions of $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0.09$ or 0.1 ; $0.16\leq y\leq 0.38$) near antiferroelectric (AFE)tetragonal-ferroelectric (FE)rhombohedral morphotropic phase boundary. The effects of Sn content on electric field-induced AFE $\rightarrow$ FE switching field E_c , double-hysteresis-loop width ΔE , and temperature-induced FE $\rightarrow$ AFE phase transition temperature T_{FE} , AFE $\rightarrow$ paraelectric (PE) transition temperature T_c are investigated. At constant Ti content x , both T_{FE} and T_c decrease with increase of Sn content y . Electric hysteresis loop measurement demonstrates an increase of E_c and decrease of ΔE when Sn content y increases. Furthermore, we also find that E_c and ΔE are related with T_{FE} and T_c . In *situ* X-ray diffraction under *dc* bias field shows that symmetry changes from tetragonal phase to rhombohedral phase with an increase of c axis, and an increase of lattice volume.

PACC: 7780; 6470