

文章编号: CN31-1363(2000)01-0097-06

# PBLZT 弛豫铁电陶瓷的动态及偏压介电和压电特性

伍建新, 庄志强

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

**摘 要:** 测量了 3 mol% Ba 掺杂的 PLZT10/65/35 弛豫铁电陶瓷的电滞回线、横向场诱应变、偏压下的介电常数和压电常数, 并根据电滞回线和场诱应变曲线的斜率计算了动态介电常数和压电常数. 实验表明, 电场  $< 8 \text{ kV/cm}$  时, 动态介电常数比偏压介电常数大很多, 电场  $> 8 \text{ kV/cm}$  时, 差值随电场增大而减小; 电场在  $3 \sim 15 \text{ kV/cm}$  之间时, 动态压电常数比偏压压电常数大很多, 电场  $< 3 \text{ kV/cm}$  及  $> 15 \text{ kV/cm}$  时, 动态压电常数和偏压压电常数相差不大.

**关 键 词:** 介电; 压电; 动态; 偏压; 弛豫铁电陶瓷

**中图分类号:** TN 304 **文献标识码:** A

## 1 引言

1950 年 Caspari 和 Merz<sup>[1]</sup> 发现钛酸钡单畴晶体在居里点以上为立方结构的顺电相而不具压电效应, 外加直流电场通过电致伸缩效应可诱发出四方相从而具有压电性, 并由唯象理论导出了偏压下等效压电常数的表达式. 七十年代末, 由于微位移驱动器等更高性能的要求, 开发出大电致伸缩应变的弛豫铁电陶瓷. 电致伸缩陶瓷和传统压电陶瓷相比优点在于: 压电常数可由外加直流偏压控制; 压电性可处于开和关状态; 可具有更大的压电常数; 不需极化; 老化小及响应速度更快<sup>[2]</sup>. 利用偏压压电效应工作的复合弛豫铁电陶瓷相阵和复合压电陶瓷制成的相阵相比, 单元间的干扰大大减小, 且可逐点扫描, 使制成的超声换能器的精度和分辨率大为提高<sup>[3]</sup>. PMN-PT 系陶瓷具有很大的等效压电常数, 但等效压电常数的温度系数大<sup>[4~7]</sup>. 等效压电常数的温度系数大, 限制了器件的应用, 因环境温度变化及介质本身发热都会改变器件的工作温度从而影响压电性能. 研究了 PBSZT 系<sup>[8]</sup> 和 PLZT 系<sup>[9]</sup> 弛豫铁电陶瓷的偏压压电效应及其温度依赖性, 获得了比 PMN-PT 系陶瓷温度稳定性更好及横向等效压电常数更大的偏压压电材料. 为了更深入了解弛豫铁电体的本质及微畴特性, 本文报道了 3mol%Ba 掺杂的 PLZT 10/65/35 弛豫铁电陶瓷在动态和偏压下的介电和压电特性.

## 2 实验

研究的组成为  $(\text{Pb}_{0.97}\text{Ba}_{0.03})_{0.85}\text{La}_{0.1}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  (PBLZT). 原料选用分析纯的  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{BaCO}_3$ , 样品制备采用传统电子陶瓷工艺, 样品直径约 14.3mm,

收稿日期: 1999-01-18, 收到修改稿日期: 1999-04-19

基金项目: 广东省自然科学基金资助 (960221)

作者简介: 伍建新, 男, 1972 年生, 博士研究生

厚度 0.2~0.3mm.

场诱应变用 DGS-6 电感测微仪于 0.2Hz 下测定, 电滞回线用改进的 Sawyer-Tower 电路于 0.2Hz 下测量, 介温特性用 HP4275A 和 LG-811 LCR 测定, 偏压介电常数用 LG-811 LCR 于 1kHz 下测量, 偏压下各机电参数  $k_p$ ,  $\sigma^E$  和  $S_{11}^E$  用传输线法测量.

### 3 结果

图 1 为 PBLZT 的介温特性图 ( $\epsilon - T$ ). 从图 1 可看出 PBLZT 具典型的铁电弛豫特征; 1kHz 的介电常数最大值对应的温度为 72°C, 但直到 110°C 介电常数也下降不多.

图 2 为 PBLZT 室温下的电滞回线图 ( $P - E$ ). 从图 2 可看出 PBLZT 的极化滞后很小; 极化强度首先随电场强度近乎线性增大, 然后趋于饱和: 在 15kV/cm 的电场下极化强度达  $20.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

图 3 为 PBLZT 室温下的横向场诱应变响应图 ( $x_2 - E$ ). 从图 3 可以看出, 动态横向压电常数 ( $d_{31}$ )<sub>d</sub> (即曲线斜率) 首先随电场强度增大而增大, 达到最大值后在一定电场范围内保持恒定, 然后才随电场进一步增大而下降: 应变滞后小, 零电场下的剩余应变也小; 在 15kV/cm 的电场下, 横向场诱应变为  $-4.5 \times 10^{-4}$ .

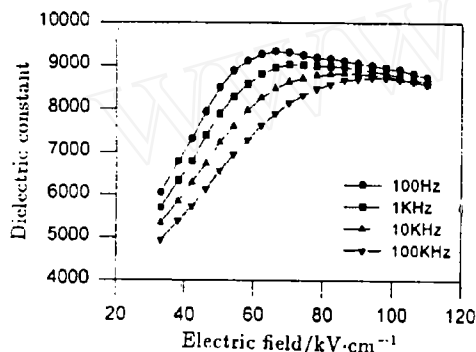


图 1 PBLZT 陶瓷的介温特性

Fig. 1 Temperature dependence of dielectric constant of PBLZT ceramic

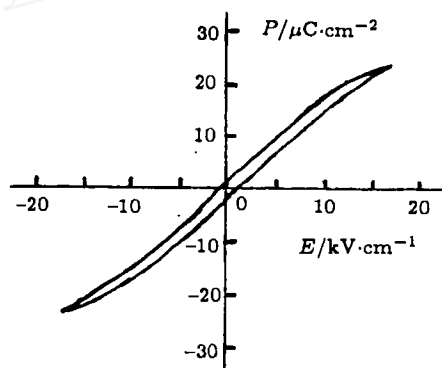


图 2 PBLZT 陶瓷的电滞回线

Fig. 2 Hysteresis loop of PBLZT ceramic

在  $P - E$  和  $x_2 - E$  曲线上取一些电场强度相同的点, 极化强度值和应变值均取上下曲线的平均值, 可以求得  $x_2 - P^2$  关系. 图 4 为横向场诱应变  $x_2$  和极化强度平方  $P^2$  的关系图. 从图 4 可看出, PBLZT 的  $x_2$  和  $P^2$  成线性关系, 呈典型的弛豫铁电体电致伸缩效应特性, 横向电致伸缩系数  $Q_{12} = -1.105 \times 10^{-2} \text{m}^4/\text{C}^2$ .

对电滞回线图取其上下曲线的平均值作一曲线, 在这曲线上取点, 以高于所取点 0.05kV/cm 和低于该点 0.05kV/cm 的电场所对应的极化强度的差值除以 0.1kV/cm 和真空介电系数  $\epsilon_0$ , 以所得值作为动态介电常数 ( $\epsilon_{33}$ )<sub>d</sub>. 加一直流偏压后, 用 LCR 数字电桥于 1kHz 下测量小信号介电常数, 所得值称为偏压 (或曰增量) 介电常数 ( $\epsilon_{33}$ )<sub>b</sub>. 图 5 为不同电场下的动态和偏压介电常数. 从图 5 可看出, 动态介电常数 > 偏压介电常数, 电场 > 8kV/cm 时, 动态和偏压介电常数的差值随电场增大而减小; 动态介电常数首先不随电场增大而变化, 电场增大到

一定值后才随电场进一步增大而下降；而偏压介电常数首先随电场增大而增大，达到最大值后又随电场进一步增大而下降。

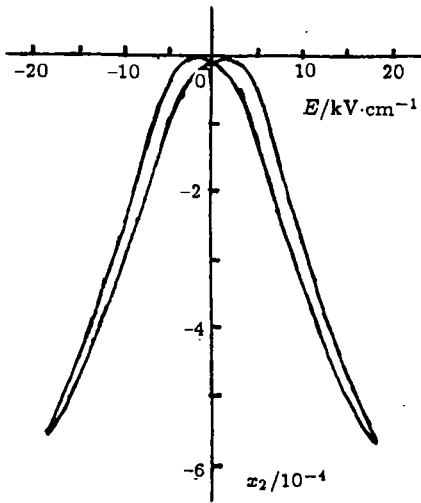


图 3 PBLZT 陶瓷的横向场诱应变

Fig. 3 Transverse field-induced strain  $x_2$  vs electric field for PBLZT ceramic

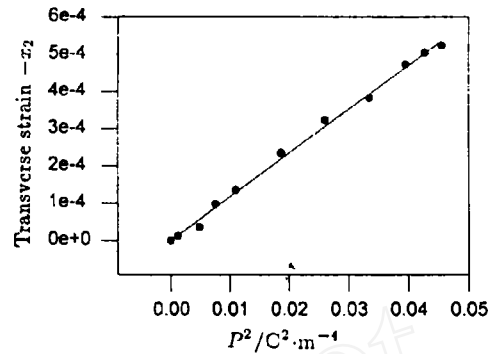


图 4 PBLZT 陶瓷的  $x_2$  和  $P^2$  的关系

Fig. 4 Relationship between  $x_2$  and  $P^2$  for PBLZT ceramic

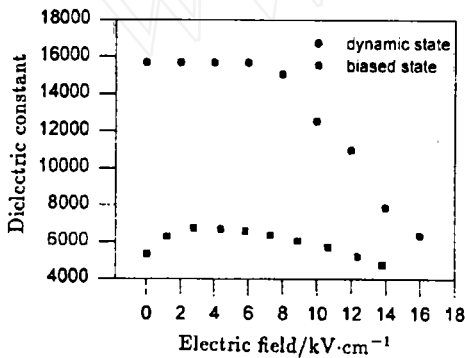


图 5 PBLZT 陶瓷的动态和偏压介电常数

Fig. 5 Dielectric constant vs electric field at dynamic and biased state for PBLZT ceramic

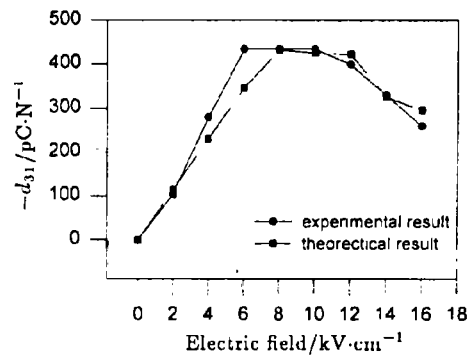


图 6 PBLZT 陶瓷的动态横向压电常数

Fig. 6  $d_{31}$  value vs electric field at dynamic state for PBLZT ceramic

由弛豫铁电体电致伸缩公式  $x_2 = Q_{12} \cdot P_3^2$  可导出动态压电常数的表达式为：

$$(d_{31})_d = \partial x_2 / \partial E_3 = 2Q_{12} \cdot P_3 \cdot \partial P_3 / \partial E_3 = 2Q_{12} \cdot P_3 \cdot \epsilon_0 \cdot (\epsilon_{33})_d \quad (1)$$

$(\partial P_3 / \partial E_3) / \epsilon_0$  即为动态介电常数  $(\epsilon_{33})_d$ 。对  $x_2 - E$  图取其上下曲线的平均值作一曲线，在这曲线上取点，以高于所取点  $0.05 \text{ kV/cm}$  和低于该点  $0.05 \text{ kV/cm}$  的电场所对应的应变的差值除以  $0.1 \text{ kV/cm}$ ，以所得值作为动态压电常数  $(d_{31})_d$ 。另根据 (1) 式计算动态压电常数  $(d_{31})_d$  的理论值。图 6 为动态压电常数  $(d_{31})_d$  的实验值和理论计算值。从图 6 可看出动态压电常

数的实验值和理论值较相近.

由电致伸缩公式  $x_2 = Q_{12} \cdot P_3^2$ , 在  $\Delta E_3$  很小时可导出偏压压电常数的表达式:

$$(d_{31})_b = (\Delta x_2 / \Delta E_3)_b \approx 2Q_{12} \cdot P_3 \cdot \Delta P_3 / \Delta E_3 = 2Q_{12} \cdot P_3 \cdot \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_{33})_b \quad (2)$$

$(\Delta P_3 / \Delta E_3) / \varepsilon_0$  为偏压介电常数  $(\varepsilon_{33})_b$ . 由传输线法测量不同偏压下的  $k_p$ ,  $S_{11}^E$  和  $\sigma^E$ , 由公式  $d_{31} = -\sqrt{(1 - \sigma^E) / 2k_p} \cdot \sqrt{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{33} \cdot S_{11}^E}$  计算偏压压电常数  $(d_{31})_b$  的值, 另根据 (2) 式计算偏压压电常数  $(d_{31})_b$  的理论值. 图 7 为偏压压电常数  $(d_{31})_b$  的实验值和理论计算值. 从图 7 可看出偏压压电常数的实验值和理论值较相近.

图 8 为动态压电常数  $(d_{31})_d$  和偏压压电常数  $(d_{31})_b$  的实验值. 从图 8 可以看出, 当电场较小及较大时, 动态压电常数和偏压压电常数相差不大, 只是当电场强度为中等大小时, 动态压电常数和偏压压电常数才相差很大.

#### 4 讨论

在 PZT 中,  $\text{La}^{3+}$  的固溶会导致 A 和 B 空位的产生, 从而削弱具有铁电活性的、含 B 位离子的氧八面体间的耦合:  $\text{Ba}^{2+}$  的固溶, 因  $\text{Ba}^{2+}$  离子的半径 ( $1.43\text{\AA}$ )  $>$   $\text{Pb}^{2+}$  离子的半径 ( $1.32\text{\AA}$ ), 会使邻近的、具铁电活性的含 B 位离子的氧八面体受到压挤, 从而使 B 位离子的可移动范围变小;  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  的引入, 都会使 PZT 中铁电畴的尺寸变小, 随着固溶量的增大, 畴结构从普通的微米畴依次演变成小的铁电亚畴、絮状结构畴、纳米畴. 大量纳米畴形成后, 材料就表现出典型的弛豫特征<sup>[10]</sup>. 在 3mol% Ba 掺杂的 PLZT 10/65/35 中,  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  同时固溶 A 位, 这样 A 位就有三种离子及 A 空位, B 位有两种离子及 B 空位, 这些离子和空位在各自的位置上呈统计分布. 由于成分起伏的存在, 材料中形成了有自发极化的微区, 即微畴分布于顺电相基中的纳米畴状态, 微畴较易被外电场定向, 顺电相微区也容易被外电场极化.

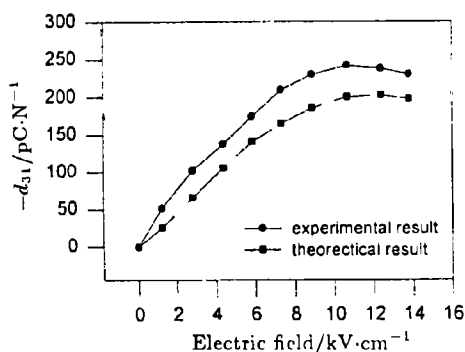


图 7 PBLZT 陶瓷的偏压横向压电常数  
Fig. 7  $d_{31}$  value vs electric field under DC bias for PBLZT ceramic

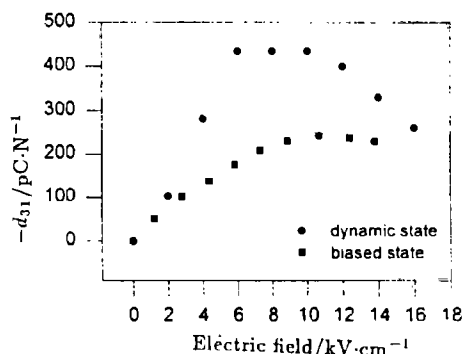


图 8 动态和偏压横向压电常数的比较  
Fig. 8  $d_{31}$  value vs electric field at dynamic and biased state for PBLZT ceramic

在动态下, 当电场较小时, 有大量微畴随外电场定向, 外电场还可使许多顺电相微区极化, 极化强度随外电场增大很快, 呈现出很大的动态介电常数: 因晶格中离子有较大的

松动空间<sup>[11]</sup>, 所以自发极化强度很小的微畴的转向及顺电相微区的极化不会造成大的应变, 表现为动态压电常数很小. 当电场为中等大小时, 大量顺电相沿外电场方向极化, 表现为微畴体积的增大, 发生微畴-宏畴转变而形成大量的宏畴<sup>[12]</sup>, 极化强度随电场的增大很快, 动态介电常数很大: 随着电场的增大, 极化强度和晶格畸变程度增大, 离子的松动空间变小, 较小的电场就可引起较大的应变, 表现为很大的动态压电常数. 当电场较大时, 所有微畴都转变成宏畴, 生成的宏畴的极化强度会随电场的增大而缓慢增大, 宏畴的体积也会进一步增大, 整个铁电体的极化强度随电场增大而缓慢增大, 然后趋于饱和, 表现为动态介电常数随电场增大而下降: 离子的松动空间变得更小以致很难随电场移动, 应变随电场增大变慢然后趋于饱和, 表现为动态压电常数随电场增大而下降.

在偏压状态下, 当偏压  $< 3\text{kV/cm}$  时, 直流电场会使许多微畴沿外电场方向取向及使许多顺电相微区极化, 可随弱交流测试电场转向的微畴数增加, 从而使偏压介电常数增大: 当电场  $> 3\text{kV/cm}$  时, 微畴体积和极化强度随偏压增大而增大, 大量微畴转变为宏畴, 电畴排列的更整齐, 偏压介电常数随偏压增大而下降. 当偏压  $< 10\text{kV/cm}$  时, 随着偏压的增大, 极化强度和晶格畸变程度增大, 离子的松动空间变小, 应变随弱交流测试电场的变化增大, 即偏压压电常数随偏压增大而增大; 当偏压  $> 10\text{kV/cm}$  时, 随着偏压的增大, 离子松动空间很小, 以致更难随弱交流电场移动, 场诱应变趋于饱和, 所以偏压压电常数随偏压的进一步增大而下降.

## 5 结论

1. 动态介电常数和压电常数  $>$  偏压下的相应值.

2. 动态压电常数和由公式  $(d_{31})_d = 2Q_{12} \cdot P_3 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{33})_d$  计算得到的理论值较相近, 偏压压电常数和由公式  $(d_{31})_b = 2Q_{12} \cdot P_3 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{33})_b$  计算得到的理论值较相近.

3. 电场  $< 8\text{kV/cm}$  时, 动态介电常数比偏压介电常数大很多: 当电场  $> 8\text{kV/cm}$  时, 动态介电常数和偏压介电常数的差值随电场增大而减小.

4. 电场在  $3 \sim 15\text{kV/cm}$  之间时, 动态压电常数比偏压压电常数大很多; 电场  $< 3\text{kV/cm}$  及  $> 15\text{kV/cm}$  时, 动态压电常数和偏压压电常数相差不大.

## 参考文献:

- [1] Caspari M E, Merz W J. *Phys. Rev.*, 1950, **80** (6): 1082-1089.
- [2] Uchino K. *Ceramic Bull.*, 1986, **65** (4): 647-652.
- [3] Takeuchi H, Masuzawa H, Nakaya C, et al. Ito, 1990 IEEE Ultra. Sympo., 697-705.
- [4] Tsuchiya Y, Uchino K, Nomura S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1961, **20** (10): 1841-1847.
- [5] Pan W Y, Gu W Y, Taylor D J, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **28** (4): 653-661.
- [6] Rittenmyer K M, Ting R Y. *SPIE*, 1994, **2189**: 2-13.
- [7] Zhao J, Zhang Q M, Kim N, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Pt.1, 1995, **34** (10): 5658-5663.
- [8] 伍建新, 庄志强. 压电与声光, 已接收
- [9] 伍建新, 庄志强. 功能材料, 已接收
- [10] Dai X H, Xu Z, Li J F, et al. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79** (4): 2023-2028.
- [11] Uchino K, Nomura S, Cross L E, et al. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1980, **49**[suppl.B]: 45-48.
- [12] Yao Xi, Chen Z L, Cross L E. *J. Appl. Phys.*, 1983, **54** (6): 3399-3403.

## Dielectric and Piezoelectric Characteristics at Dynamic and DC Bias State for PBLZT Relaxor Ferroelectric Ceramic

WU Jian-Xin, ZHUANG Zhi-Qiang

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Transverse field-induced strain ( $x_2 - E$ ), hysteresis loop ( $P - E$ ), dielectric constant and piezoelectric coefficient under DC bias were measured for 3mol% barium-doped PLZT 10/65/35 relaxor ferroelectric ceramic. Dynamic dielectric constant and piezoelectric coefficient were calculated according to the slope of  $x_2 - E$  and  $P - E$  curves respectively. Dynamic dielectric constant is much larger than DC biased dielectric constant as the electric field is less than 8 kV/cm, the difference between them is getting smaller as the electric field increases. Dynamic piezoelectric coefficient is much larger than the value under DC bias as the electric field is in the range of 3~15 kV/cm, the difference between them is small as the electric field is less than 3 kV/cm or higher than 15 kV/cm.

**Key words** dielectric; piezoelectric; dynamic; DC bias; relaxor ferroelectric ceramic

### 征文启事

第十届中国固态离子学学术讨论会与亚洲固态离子学学术讨论会将合并于 2000 年 10 月 29 日至 11 月 4 日在福州举行。热烈欢迎国内同行踊跃投稿 (未曾发表过的固态离子学领域的研究论文) 并参加会议。福州大学受托将承办此会议。

联系人: 王文继, 蔡增良。通信地址: 福州市工业路 523 号, 福州大学化学系, 邮编: 350002。

中国固态离子学分会敬启

### 征订启事

1999 年 6 月国际材料研究联合会第五届年会在北京举行, 本次会议共设 35 个分会。上海新材料研究中心主任郭景坤院士与上海同济大学姚熹院士任 DD 分会——先进陶瓷的正、副主席。100 多位代表 (包括来自大陆以外的国家和地区的代表三十多位) 参加并且发表了论文。会后以 DD 分会论文为主并接受其它分会的投稿, 由郭景坤院士和姚熹院士任主编, 中国科学院上海硅酸盐研究所资助, 上海新材料研究中心编辑, 上海科技出版社于 1999 年 11 月出版了 “The Relationship on Properties, Processing and Microstructure of Advanced Ceramics” 一书。书的内容主要有: 制备科学和技术、力学性能、电子性能三个部分。

如需订购者, 每本 98 元, 请将汇款汇至上海市定西路 1295 号, 上海硅酸盐研究所邮编: 200050, 金德玲、潘裕柏收。

2000 年 2 月