

压电材料中缺陷偶极子特性的研究进展

杜 刚, 梁瑞虹, 李 涛, 卢晓蓉, 王根水, 董显林

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 压电材料通过受主掺杂或烧结挥发等可以形成缺陷偶极子, 缺陷偶极子对材料的性能有显著的影响。本文综述了压电材料中缺陷偶极子的产生及其在外场下的响应机理, 同时, 从缺陷偶极子运动的角度分析了压电材料中老化、电滞回线异常及电致形状记忆效应等现象的起源, 简要分析了偶极子弛豫现象, 并对未来发展高可靠性压电驱动器的研究作了展望。

关 键 词: 压电材料; 缺陷偶极子; 束腰电滞回线; 对称一致性原理; 综述

中图分类号: TM282 文献标识码: A

Recent Progress on Defect Dipoles Characteristics in Piezoelectric Materials

DU Gang, LIANG Rui-Hong, LI Tao, LU Xiao-Rong, WANG Gen-Shui, DONG Xian-Lin

(Key Laboratory of Inorganic Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Defect dipoles which have pronounced effects on properties of piezoelectric materials can be introduced either by partially modifying with acceptor impurities or volatilizing of cation elements in perovskite lattice during sintering. The formation mechanism of defect dipoles and responses under external fields were reviewed in the present paper. Besides, the main physic mechanisms of ferroelectric aging, hysteresis loop abnormalities and electro-shape-memory effects in piezoelectric materials were discussed in detail from the defect dipoles viewpoints. Based on a defect mediated reversible domain switching mechanism, large recoverable electro-strain, as well as constricted hysteresis loops were obtained in unpoled aged ferroelectric crystals and/or ceramics, which indicated that aging was not always a detrimental effect, and may be promising for future novel applications. Furthermore, the defect dipole relaxation process was briefly described and the development trends of the high reliability piezoelectric actuators were proposed.

Key words: piezoelectric materials; defect dipoles; constricted hysteresis loops; symmetry-conforming principle; review

压电陶瓷在居里温度以下时存在复杂的畴结构, 化可在外界电场或应力场作用下发生转向, 并且, 相邻畴之间的微小区域称为畴壁, 铁电畴的自发极 该过程还伴随着畴壁的可逆与不可逆的运动。压电

收稿日期: 2012-03-01; 收到修改稿日期: 2012-05-23

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2009AA03Z108); 上海市科学技术发展基金(9595810900); 中国科学院上海硅酸盐研究所创新基金(Y03ZC3130G)

National High Technology Research and Development Program of China (2009AA03Z108); Shanghai Foundation for Development of Science and Technology, China (9595810900); Technology Innovation Foundation of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, China (Y03ZC3130G)

作者简介: 杜 刚(1987-), 男, 博士研究生. E-mail: dugang0623@163.com

通讯作者: 董显林, 研究员. E-mail: xldong@mail.sic.ac.cn

陶瓷中微观晶相组成、缺陷结构等决定了其宏观上的外场响应^[1-3]。但是,由于压电陶瓷为多晶材料,内部晶粒杂乱取向,并且同一晶粒内部往往还存在着多种取向的电畴,加之畴壁之间以及畴壁与材料中杂质、晶界等的相互作用,使得压电陶瓷畴结构的研究相当复杂。迄今为止,还没有建立可以定量描述外场下铁电畴运动的普适模型^[3-4]。

人们从定性角度也进行了很多探索,并提出了一些理论较好地解释了压电陶瓷和单晶中的诸多物理效应,如极化^[5]、老化^[6-7]、疲劳^[8]等现象。其中,缺陷偶极子概念的提出和应用对于解释压电材料的宏观物理现象,取得了较大的成功。特别是近年来,利用缺陷偶极子相关的短程对称一致性原理,解释了老化的压电单晶、陶瓷中伴随出现的大应变、束腰电滞回线等奇异现象,引起了人们的广泛关注^[7,9-17]。本文概述了压电材料中缺陷偶极子的产生及其在外场下的响应机理,并从缺陷偶极子运动的角度分析了压电材料中老化及电滞回线异常等现象的起源。

1 硬性掺杂效应

所谓硬性掺杂是指用低电价的金属阳离子去置换压电材料中的高价阳离子。例如,用 K^+ 、 Na^+ 置换锆钛酸铅(PZT)中的 Pb^{2+} ,或用 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 等置换 $(Zr,Ti)^{4+}$ 。这些添加物均会使材料的性能向硬性方面发展^[18-20]。掺杂硬性添加剂后,为了保持晶胞的电中性,会产生氧空位。由于钙钛矿型晶胞结构是由三维氧八面体“骨架”建立起来的,氧空位的出现会使晶胞收缩或歪曲,从而使得畴壁运动困难,导致材料的矫顽场增大、机械品质因数提高,介电常数和损耗都减小,材料的极化与去极化也变得困难^[18-19,21]。此外,由于硬性掺杂的固溶度较低,添加物除了进入主晶格也会聚集在晶界处,使得晶粒长大受到限制,这有利于烧结过程中气孔沿晶界排出,最终得到致密度较高、晶粒较小的压电陶瓷^[22-23]。

2 缺陷偶极子形成

受主掺杂会产生氧空位,而氧空位对压电陶瓷的性能具有显著的影响。一般认为,氧空位的迁移是陶瓷老化、疲劳及电性能衰退的根源。以 Fe^{3+} 掺杂为例,三价离子取代 $(Zr,Ti)^{4+}$,形成 $Fe'_{Zr,Ti}$,为保持电中性,晶格中出现氧空位 $V_O^{\bullet\bullet}$,这些氧空位易

于扩散,与掺杂离子形成缺陷偶极子 $(Fe'_{Zr,Ti} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$,这是一种复合缺陷,形成的缺陷偶极子会对电畴起到钉扎作用,从而使材料中畴壁运动困难。可见,缺陷偶极子的形成是由于氧空位迁移,使材料体系的吉布斯自由能趋向最小值的结果,因而,偶极子的形成是一个弛豫过程,它是材料在一定的外场下随时间变化而逐渐产生的^[18,24]。该过程将伴随着一系列物理性能的改变,Eichel 等^[21,25]通过电子顺磁共振谱(EPR)的方法,在纳米尺度范围内证实了 $(Fe'_{Zr,Ti} - V_O^{\bullet\bullet})^{\bullet}$ 和 $(Cu''_{Zr,Ti} - V_O^{\bullet\bullet})^{\times}$ 缺陷偶极子确实存在于受主掺杂的 PZT 压电陶瓷中。此外,一些材料在烧结过程中由于组分挥发而产生的阳离子空位与氧空位也会形成缺陷偶极子对,对于材料的作用与受主掺杂类似^[26],在此不详述。

3 缺陷偶极子对压电材料特殊物理现象的解释

3.1 老化效应

老化效应是指压电材料的介电、压电性能随时间的自发变化。这种自发变化主要起源于铁电畴结构随时间推移而逐渐稳定化的过程。早期的研究发现,材料性能参数的变化率与时间遵守对数线性关系,但是,对于老化机理仍存在诸多争议^[6,27-28]。近年来,采用缺陷偶极子的概念来解释老化效应得到了普遍认可^[9,29-31]。以 Fe^{3+} 掺杂四方 PZT 为例,三价离子取代 $(Zr,Ti)^{4+}$,形成 $Fe'_{Zr,Ti}$,为了保持电中性,晶格中出现氧空位 $V_O^{\bullet\bullet}$ 。从微观角度讲,长程有序范围内,掺杂离子是随机分布的,较少的掺杂离子及氧空位无序地分布在材料中,但是,考虑某个晶胞附近的短程有序环境,如图 1 所示,其中 $P_i^{V_O}(i=1\sim 6)$ 表示在每个掺杂离子附近出现一个氧空位的几率,当处于顺电相时,晶体为立方相,如图 1(a)所示,6 个氧离子位对于掺杂离子是等效的,因而出现氧空位的几率相等,即 6 个氧位的 $P_i^{V_O}$ 均相等。此时缺陷的统计对称性也为立方相,与晶胞的立方对称性一致。当温度降至居里温度以下时,晶胞由立方相转变为四方相,掺杂离子会沿初始的 6 个等效方向之一发生位移,如图 1(b)所示, Fe^{3+} 沿 $[001]$ 方向位移,6 个氧位出现氧空位的几率不再相等,由库仑作用定律可知,离掺杂离子最近的氧位(图 1 中的 3 号位)出现氧空位的几率最大。因此,一定老化时间后,氧空位迁移到 3 号位,与相邻的掺

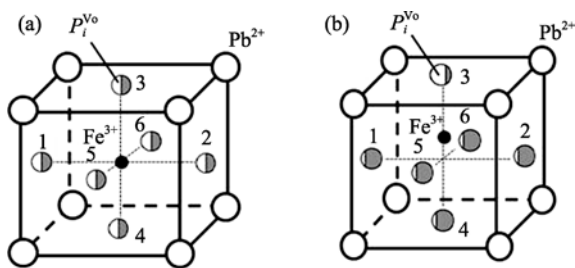


图1 钙钛矿结构中氧空位的分布(a)顺电相和(b)铁电相
Fig. 1 The distribution of oxygen vacancies in perovskite structure

(a) Cubic phase; (b) Ferroelectric tetragonal phase

杂离子形成稳定的 $(\text{Fe}_{\text{Zr,Ti}}' - \text{V}_{\text{O}}^{2+})^\bullet$ 缺陷偶极子对, 缺陷偶极子的极化可用 P_D 表示, 平衡状态下, P_D 的取向与自发极化 P_S 一致, 整个缺陷偶极子的统计分布也呈现四方对称, 与晶胞的四方对称结构相符, 缺陷偶极子与晶胞对称性相一致, 会对材料中电畴起到钉扎作用, 使得宏观上材料的介电常数与机电性能等出现随时间变化的老化现象。这就是任小兵等^[13,17]提出的点缺陷的短程有序对称一致性原理。

综上所述, 老化过程可以理解缺陷极化随时间逐渐趋向于自发极化方向的过程, 即电畴稳定化的过程。由于上述过程伴随着氧空位的迁移, 并且不同温度下氧空位的迁移速率不同, 因此, 宏观上表现为老化速率随温度、时间等条件显著变化。图2分别为 $\text{BaTi}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{O}_{2.98}$ ^[30]和 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ^[29]陶瓷压电与介电性能的老化曲线, 二者均表明受主掺杂的压电陶瓷呈现出明显的老化效应。

3.2 偏移电滞回线

在压电材料研究中, 经常发现材料的电滞回线 (P - E 回线) 沿着电场 E 轴方向发生了偏转。该现象与对材料施加外部偏置电场下测量的电滞回线类似^[32], 但是该偏移是在无偏置电场下发生的, 通常认为, 偏移的回线是材料内部出现了一个本征偏置电场的原因, 该电场被称为内偏场。

图3给出了极化后压电陶瓷中内偏场的示意图^[18]。如前所述, 受主掺杂的压电陶瓷中存在着缺陷偶极子, 充分极化与老化后, 缺陷偶极子沿极化方向取向, 形成了内偏场 E_i , 因为内偏场与自发极化方向平行, 故对自发极化起到稳定作用, 这与受主掺杂使材料性能变“硬”相一致^[5,33]。如图3(c)所示, 当施加电场 E_2 时, 除要克服矫顽场使极化转向外, 还需克服内偏场的影响, 因而, 使电畴转向的总电场增大。相反, 当施加电场 E_1 时, 由于存在与电场方向一致的内偏场, 仅需要一相对较小的电场即可实现电畴转向, 因而, 出现了电滞回线沿电

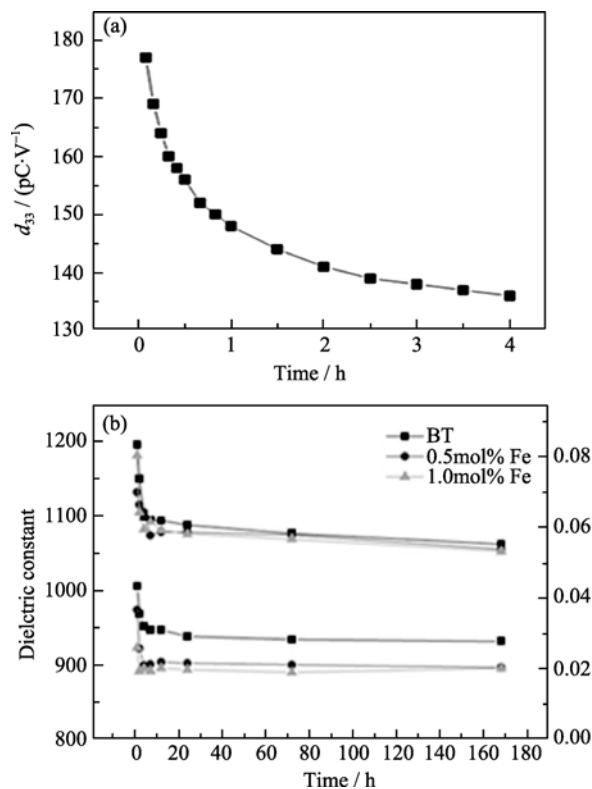


图2 (a) $\text{BaTi}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{O}_{2.98}$ 陶瓷压电常数 d_{33} 的老化曲线^[30], (b) $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ 陶瓷介电常数及损耗的老化曲线^[29]
Fig. 2 (a) Aging of the piezoelectric coefficient for $\text{BaTi}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{O}_{2.98}$ ceramic after poling^[30]; (b) Aging of the dielectric constant and the dielectric loss for $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ceramics^[29]

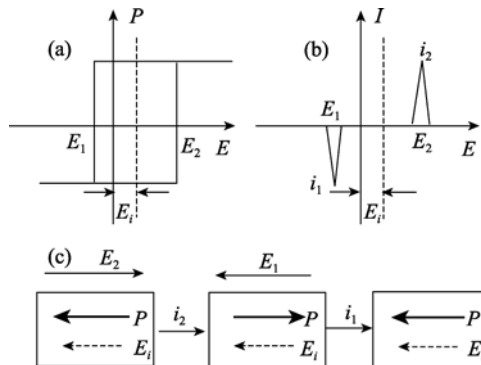


图3 含有缺陷偶极子的压电陶瓷极化老化后的(a)电滞回线, (b)极化反转电流-电场曲线, (c)电畴反转示意图(图中 P 是自发极化, E_i 是内偏场)^[18]

Fig. 3 Schematic representation of (a) asymmetric polarization hysteresis curve (b) I - E curve (c) domain switching of aged piezoelectric ceramics containing defect dipoles (P denotes spontaneous polarization, E_i denotes internal bias field)^[18]

场 E 轴发生了 E_i 的偏移, 如图3(a)所示。关于内偏场的测量, 可用电滞回线表征, 更为精确的方法可以测量极化反转电流与电场的关系, 如图3(b)所示, 两个电流峰分别为极化反转电场下的电流峰。 E_1 、 E_2 分别为极化反转电流最大值所对应的

电场强度, 则内偏场的大小为 $E_i = (E_1 + E_2)/2$ 。由以上分析可知, 内偏场的产生是与材料中缺陷偶极子的形成与运动直接相关的。掺杂浓度增大, 内偏场增大。

需要指出的是, 缺陷偶极子的产生并不是内偏场形成的唯一起源, 例如, 某些压电陶瓷中, 由于烧结工艺、掺杂变价金属等会引入空间电荷, 这些空间电荷汇集于畴壁处, 也会形成与陶瓷自发极化方向相同的内偏场^[5]。因此, 分析材料的掺杂效应时还需全面考虑各种因素。

3.3 束腰电滞回线

在铁电材料研究中, 双电滞回线多被认为与反铁电体的场致反铁电-铁电相变或顺电-铁电相变有关。但是, 类似反铁电体双电滞回线的束腰电滞回线(或称为收缩电滞回线、类双电滞回线)也在铁电相单晶、陶瓷中经常可以观测到, 图 4 分别给出了两种受主掺杂的压电单晶和陶瓷老化后的束腰 P - E 回线^[7,34]。对于该异常现象的解释, 存在很多争议^[35-36], 例如, 氧空位对畴壁的钉扎机制、空间电荷模型、残余内应力模型等都曾用来解释这种束腰电滞回线现象。

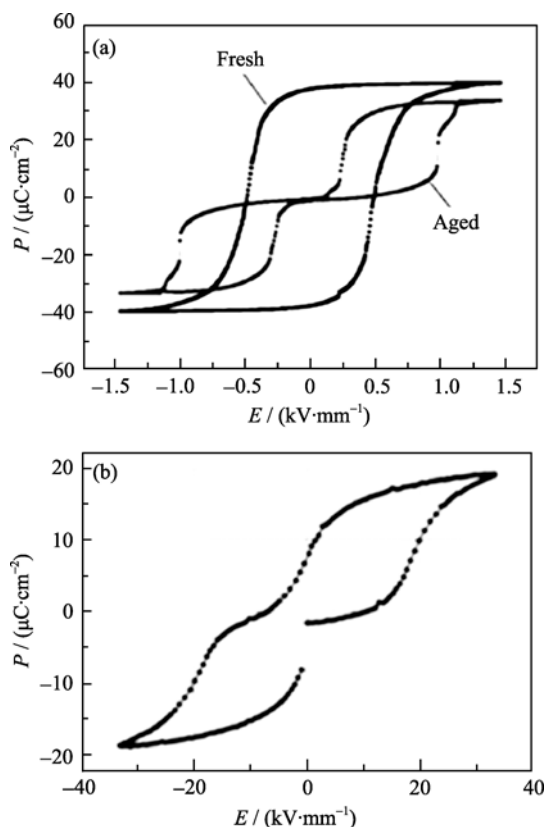


图 4 (a)[001]取向 PMNT62/38-0.2Fe 单晶^[7]和(b)PNZTM95/5 陶瓷的束腰电滞回线^[7,34]

Fig. 4 Constricted double hysteresis loops of (a) [001] oriented PMNT62/38-0.2Fe crystals^[7] and (b) PNZTM95/5 ceramics^[7,34]

近年来, 任小兵等^[9,12-13,17,37]的研究证明了该现象起源于体积效应相关的缺陷偶极子的短程有序对称一致性原理, 如图 5 所示, 大方框代表晶胞的对称性, 小方框代表缺陷的对称性, 箭头则表示自发极化与缺陷极化的取向(下同)。不论晶体为何种晶相, 充分老化后, 平衡状态下, 缺陷偶极子的取向分布均与缺陷偶极子所在的晶胞的对称性相一致。

当施加电场 E 时, 电场诱导产生非-180°畴变。以四方相陶瓷为例, 将产生 90°畴变, 如图 6 所示, 此时, P_S 转向电场方向。但是, 氧空位的迁移速率较低, 相应的缺陷偶极子极化 P_D 不能跟上电场的变化而保留原来的取向。因此, 去除电场后, 与自发极化垂直的缺陷偶极子会提供一个本征的足够强的回复力使得已转向的自发极化重新回到初始状态, 整个陶瓷中的铁电畴也恢复到施加电场前的无序状态。从而导致宏观上, 卸载电场时极化强度降低, 甚至回到零值, 出现图 4 的束腰电滞回线。

3.4 电致形状记忆效应

众所周知, 传统的压电效应产生的形变较小(低于 0.1%), 电场过大时, 诱导的形变还伴随着非线性与滞后性, 并且, 电场卸载后, 形变不能回复。但是, 最近的研究发现^[11,13,37-38], 利用缺陷偶极子特性, 可获得异常大的可逆电致形变, 从而实现电致形状记忆效应。该效应与传统的逆压电效应不同, 可以产生数十倍于压电形变的可逆形变。

对于受主掺杂的铁电单晶或陶瓷, 由前述对称一致性原理, 低于居里温度 T_c 的情况下, 经过适当的老化以后, 缺陷偶极子极化与自发极化取向相同, 如图 7(a)所示, 施加电场后, 自发极化沿电场取向,

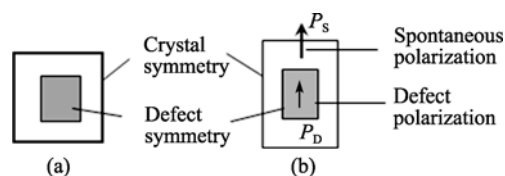


图 5 点缺陷的对称一致性原理: (a)顺电相和(b)铁电相
Fig. 5 Symmetry-conforming property of point defects in (a) Cubic phase and (b) ferroelectric tetragonal phase

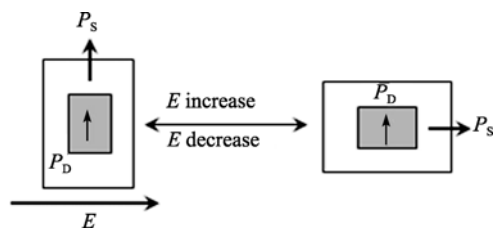


图 6 缺陷偶极子导致的可逆畴变过程
Fig. 6 Defect dipoles related reversible domain switching process

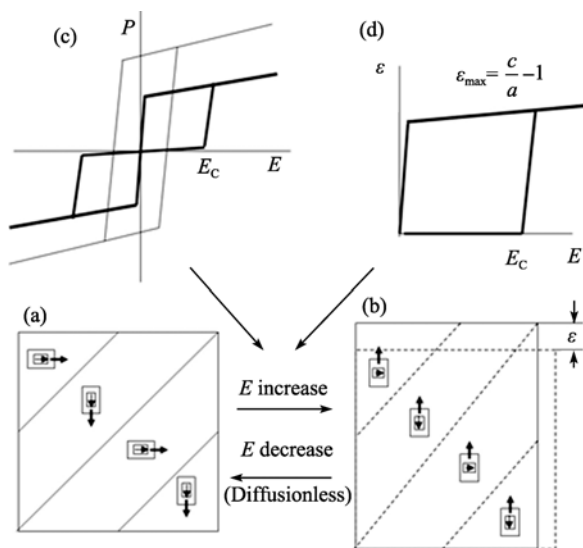


图7 电致形状记忆效应机理示意图: (a)老化后的多畴四方铁电相, (b)施加电场后的单畴结构, (c)可逆畴变产生的双电滞回线, (d)大的可回复电致应变^[37]

Fig. 7 Mechanism of large electro-shape-memory by reversible domain switching in aged ferroelectrics (a) multidomain tetragonal ferroelectrics after aging (b) single-domain state by electric field E (c) double hysteresis loop (P - E curve) during reversible domain switching (d) huge electrostrain (ϵ - E curve) during reversible domain switching^[37]

非-180°畴的转向伴随着形变的产生, 如图7(b)所示, 对于四方相结构, 最大形变量为 $(c/a) - 1$ (c 、 a 分别为四方晶胞 c 轴与 a 轴的长度), 但是, 由于氧空位的迁移较慢, 缺陷极化仍然保持其初始状态, 当卸载电场时, 缺陷偶极子极化 P_D 提供回复力使得转向的电畴发生可逆的畴变, 电畴恢复到未加电场时的状态, 同时, 伴随畴变产生的形变也恢复到原始值. 该过程产生明显束腰电滞回线同时还伴随着大的可逆电致形变, 如图7(c)、(d)所示. 对于 BaTiO_3 单晶, 该形变量的理论值为1%, 对于 PbTiO_3 单晶, 则为6%^[37].

图8为实际测量的老化的[001]取向 BaTiO_3 单晶及PZN-PT单晶、PZT陶瓷的电致形变的对比图^[13], 由图可见, BaTiO_3 单晶产生的可逆形变最大, 在200 V/mm电场下的形变约为0.75%, 该值为同电场下传统PZT压电陶瓷形变的40倍, 是PZN-PT单晶的10倍. 值得一提的是, 该效应产生的应变仍然为非线性应变, 并伴随着较大的滞后, 这与电场诱导的非-180°畴变的非线性本征特性有关. 此外, 外场只有在超过某一临界值时才会产生形变突变, 这可满足一些特殊驱动器件的应用.

由于压电陶瓷相对于压电单晶易于批量生产、成本低, 对于工业应用有更广泛的实用价值. 而该对称一致性原理对于压电陶瓷也同样适用. 图

9^[11,14,16]分别显示了Mn掺杂的 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 陶瓷及Mn掺杂的 KNbO_3 基无铅压电陶瓷老化前后的电致

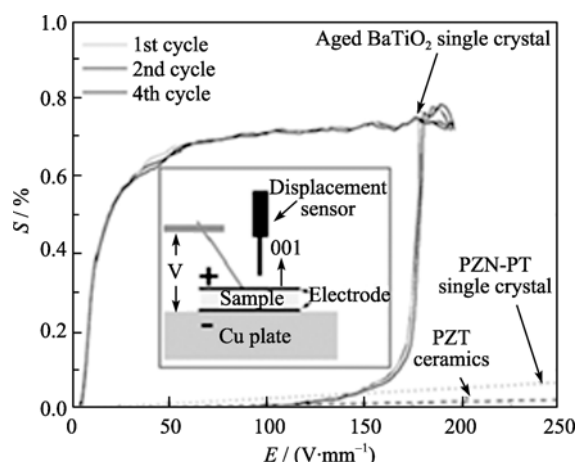


图8 老化的[001]取向 BaTiO_3 单晶及PZN-PT单晶、PZT陶瓷的电致形变的对比示意图^[13]

Fig. 8 Large electric-field-induced strain in an aged [001]-oriented BaTiO_3 single crystal in comparison with the piezoelectric effect of PZT ceramics and PZN-PT single crystals^[13]

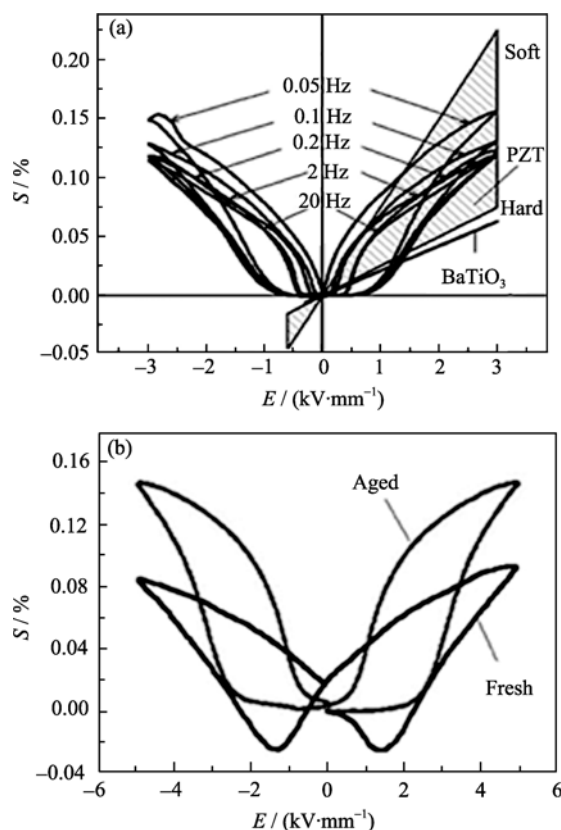


图9 (a) Mn掺杂 $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ 陶瓷的电致形状记忆效应与 BaTiO_3 及PZT的线性压电效应对比, (b) Mn掺杂的 KNbO_3 基压电陶瓷老化前后的电致应变^[11,14]

Fig. 9 (a) Comparison of the nonlinear recoverable electrostrain in $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ -1Mn ceramics with linear piezoelectric strain of BaTiO_3 and PZT ceramics and (b) bipolar electrostrain curves for the aged and fresh Mn-doped KNbO_3 based piezoelectric ceramics^[11,14]

应变对比。可见,在外场下, Mn 掺杂(Ba,Sr)TiO₃ 陶瓷的应变具有很好的可逆性,在 3 kV/mm 电场下的形变为 0.12%~0.15%,这明显超过了 BaTiO₃ (0.063%)与硬性 PZT (0.075%)的值,与软性 PZT (约 0.2%)的值近似。而对于 Mn 掺杂的 KNbO₃ 基压电陶瓷,老化后的电致形变可逆性比老化前明显改善,在 5 kV/mm 大电场下的形变约为 0.15%,该值明显比老化前的形变大,同时也比同电场下硬性 PZT 压电陶瓷(0.125%)的应变大。

由以上分析可知,束腰电滞回线与可逆电致应变都起源于点缺陷的对称一致性原理。Feng 等^[16]研究结果表明,对于四方、三方、正交结构的 Mn 掺杂 KNN 及 PZT52/48 等压电陶瓷,充分老化后均表现出束腰电滞回线与可逆形变,这些现象可以统一用上述对称一致性原理解释,因此,点缺陷的对称一致性原理与压电材料的晶体结构与原子类型无关,也进一步说明钙钛矿型铁电体存在共同的老化起源。

3.5 缺陷偶极子弛豫

缺陷偶极子的转向实际上是氧空位的扩散,氧空位的尺寸较大,其扩散不能在短时间内完成,因而氧空位迁移具有典型的弛豫特性,即随着极化反转次数的增加,内偏场 E_i 逐渐减小。令电场循环的时间为 t ,各次循环中测得的内偏场 $E_i(t)$,则有^[18]:

$$E_i(t) = E_i(0) \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

时间常数 τ 是温度的函数,它满足 Arrhenius 关系^[5,39]:

$$\tau = \tau_0 \exp(\alpha/kT) \quad (2)$$

这又表明该弛豫为一个热激活过程,激活能 α ,不同的外场条件(温度、电场、应力等)将会影响 τ 的大小,进而改变氧空位的迁移速率及内偏场的大小。因此,较高的温度将有利于氧空位的迁移,温度足够高时,氧空位及掺杂缺陷热激活能增大,将会导致缺陷偶极子对的解耦合,使得有序分布的缺陷偶极子重新无序化^[40]。Li 等^[15]的研究表明,对于 PMn-PZT 陶瓷,高温环境或低频电场下,收缩的电滞回线逐渐变成正常的方形,此时,缺陷偶极子发生了退钉扎过程。可以预期,该过程伴随的应变也将逐渐变得不可逆。Cao 等^[41]也在 Mn 掺杂的(Pb,Lu)(Zr,Ti)O₃ 中观察到了类似的退极化现象。Lin 等^[42]的研究表明,对于室温下正交相的 Cu 掺杂的 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃(KNN)无铅压电陶瓷,充分老化后会产生束腰电滞回线,如图 10 所示,但是在高温及低频电场下,电滞回线逐渐变为方形。高频下,缺陷偶极子跟不上外场的变化,对电畴始终起到钉扎的作用,但是,在足够低的频率的外场下(0.1 Hz),氧

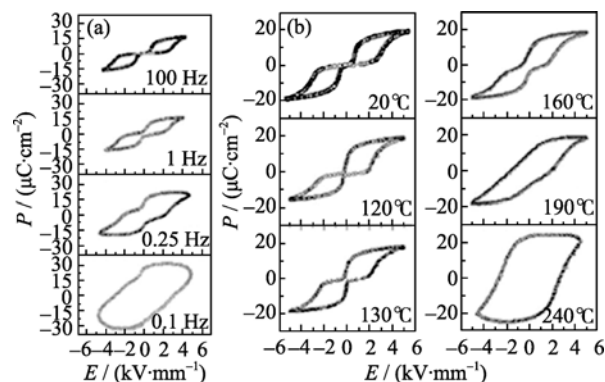


图 10 KNN-Cu 陶瓷的电滞回线随(a)频率和(b)温度的变化^[42]
Fig. 10 P - E loops of KNN-Cu ceramics measured at different (a) frequencies and (b) temperatures^[42]

空位可能有足够的时间进行迁移,最终趋向于外电场方向。当外场减小时,转向的缺陷偶极子不能提供回复力使极化恢复,从而得到正常的电滞回线。由图 10 P - E 回线随温度的变化可知,较高温度下,收缩的回线逐渐打开,到 190°C 时,缺陷偶极子的钉扎作用完全消失,这也证明了缺陷偶极子的弛豫为典型的热激活过程。Feng 等^[10]也在该体系中发现对应的可逆电致应变在 160°C 时变得不可逆,同时电致应变也大幅减小。

最后,需要说明的是,某些反铁电或顺电材料在电场的作用下,产生电场诱导的反铁电-铁电或顺电-铁电相变,也会使材料呈现出双电滞回线以及可逆巨应变。但是,该现象与缺陷偶极子效应产生的类似现象存在着本质的区别。首先,缺陷偶极子效应的出现是在远低于居里温度的铁电相发生的,其在电场的作用下并不伴随着相变。其次,反铁电体的巨应变对应于相变导致的晶格参数的变化,而缺陷偶极子产生的巨应变则来源于电场作用下的可逆畸变,材料的相结构并没有变化。最后,缺陷偶极子在高温、低频电场等外场的连续作用下,会产生弛豫过程,即偶极子的解耦合,电滞回线恢复方形,而反铁电体则没有这种弛豫现象。要正确的区分二者,可以从分析材料的组分、相结构、掺杂缺陷、以及外场下响应等多方面的差异着手,或者结合微结构分析手段(EPR 等)的直接证据来辨别。

上述研究均表明,缺陷偶极子的形成会使电畴趋向稳定,但是,该稳定过程是相对的,在一定的外界条件下,例如高温环境、低频电场及多次循环交变电场等,都会提供足够的能量使得氧空位越过势垒,重新激活并随外场取向或者发生解耦合。这些现象对于实际器件的稳定性仍需要引起足够的重视。

4 结束语

通过对压电材料进行受主掺杂,掺杂离子与氧空位会形成缺陷偶极子对,氧空位的缓慢迁移导致材料表现出显著的老化现象。充分老化后,压电材料往往呈现出异常的偏移电滞回线或束腰 P - E 回线,并伴随着产生远大于压电应变的可逆电致应变。这些奇异现象,都可以用点缺陷的短程对称一致性原理很好的解释。

但是,压电材料中的缺陷偶极子通常是通过受主掺杂形成的,缺陷偶极子会钉扎畴壁降低材料的压电性能,同时,还会使得材料的矫顽场增大而难以充分极化,可能导致压电材料不能充分发挥其压电性能。此外,老化的压电陶瓷产生的可逆电致应变仍然是强非线性的,这是由于电场下可逆电畴反转的损耗本质决定的,该非线性应变仍然不能满足高精度、低损耗压电驱动器的应用需求。从物理机制角度讲,对于微观缺陷偶极子的形成机理,及对电畴的钉扎与回复的具体过程还需进一步深入的研究,对应的压电材料的老化及疲劳机理的深入认识也是下一步研究的重点。从应用角度讲,由于缺陷偶极子存在典型的温度、电场弛豫特征,容易导致压电材料在服役时性能衰减或失效,因此,如何提高压电驱动器件的可靠性及耐久性是未来高应变电致形状记忆器件关注的焦点。

参考文献:

- [1] Elissalde C, Ravez J. Ferroelectric ceramics: defects and dielectric relaxations. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**(8): 1957–1967.
- [2] Haertling G H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(4): 797–818.
- [3] Damjanovic D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Rep. Prog. Phys.*, 1998, **61**(9): 1267–1324.
- [4] LIU Bai-Nian, MA Ying, ZHOU Yi-Chun. Molecular dynamics simulation of the strain-polarization coupling in BaTiO_3 ferroelectrics. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(12): 1247–1251.
- [5] Kamel T M. Poling of hard ferroelectric PZT ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**(9): 1827–1838.
- [6] Lupascu D C, Genenko Y A, Balke N. Aging in ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(1): 224–229.
- [7] Feng Z, Tan O, Zhu W, et al. Aging-induced giant recoverable electrostrain in Fe-doped $0.62\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.38PbTiO_3 single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(14): 142910–1–3.
- [8] YANG Gang, YUE Zhen-Xing, LI Long-Tu. Research progress on the characteristics and mechanism of applied field-induced fatigue in piezoelectric ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(1): 1–6.
- [9] Zhang L X, Ren X B. Aging behavior in single-domain Mn-doped BaTiO_3 crystals: implication for a unified microscopic explanation of ferroelectric aging. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(9): 094121–1–6.
- [10] Feng Z, Ren X. Aging effect and large recoverable electrostrain in Mn-doped KNbO_3 -based ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(3): 032904–1–3.
- [11] Feng Z, Or S W. Aging-induced, defect-mediated double ferroelectric hysteresis loops and large recoverable electrostrains in Mn-doped orthorhombic KNbO_3 -based ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2009, **480**(2): L29–L32.
- [12] Zhang L X, Ren X B. In situ observation of reversible domain switching in aged Mn-doped BaTiO_3 single crystals. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**(17): 174108–1–8.
- [13] Ren X B. Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching. *Nat. Mater.*, 2004, **3**(2): 91–94.
- [14] Zhang L X, Chen W, Ren X B. Large recoverable electrostrain in Mn-doped $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(23): 5658–5660.
- [15] Li B S, Li G R, Yin Q R, et al. Pinning and depinning mechanism of defect dipoles in PMN-PZT ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**(8): 1107–1111.
- [16] Feng Z, Ren X B. Striking similarity of ferroelectric aging effect in tetragonal, orthorhombic and rhombohedral crystal structures. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(13): 134115–1–6.
- [17] Ren X B, Otsuka K. Universal symmetry property of point defects in crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**(5): 1016–1019.
- [18] Takahashi S. Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 1982, **41**(1): 143–156.
- [19] Carl K, Hardtl K. Electrical after-effects in $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ ceramics. *Ferroelectrics*, 1978, **17**(1): 473–486.
- [20] HE Lian-Xing, LI Cheng-En. Effects of manganese addition on piezoelectric properties of “Hard” lead zirconate titanate. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(2): 293–298.
- [21] Eichel R A. Characterization of defect structure in acceptor-modified piezoelectric ceramics by multifrequency and multipulse electron paramagnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(3): 691–701.
- [22] HOU Yu-Dong, YANG Zu-Pei, GAO Feng, et al. Effects of manganese addition on piezoelectric properties of 0.2PZN - 0.8PZT ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, **18**(3): 590–594.
- [23] LI Qi-Shou, XIAO Ding-Quan, ZHU Jian-Guo. Effect of Y-doping

- on the ferroelectric properties of BSPT high-temperature piezoelectric ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **25(2)**: 185–190.
- [24] Li B S, Li G R, Zhao S C, *et al.* Reorientation of defect dipoles in ferroelectric ceramics. *Chin. Phys. Lett.*, 2005, **22(5)**: 1236–1–3.
- [25] Eichel R A. Defect structure of oxide ferroelectrics—valence state, site of incorporation, mechanisms of charge compensation and internal bias fields. *J. Electroceram.*, 2007, **19(1)**: 11–23.
- [26] Teranishi S, Suzuki M, Noguchi Y, *et al.* Giant strain in lead-free ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$)-based single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92(18)**: 182905–1–3.
- [27] Schulze W A, Ogino K. Review of literature on aging of dielectrics. *Ferroelectrics*, 1988, **87(1)**: 361–377.
- [28] Sun D, Ren X, Otsuka K B. Stabilization effect in ferroelectric materials during aging in ferroelectric state. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87(14)**: 142903–1–3.
- [29] Dechakupt T, Tangsitrakul J, Unruan M, *et al.* Electrical and aging properties of doped barium titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 2010, **403(1)**: 97–103.
- [30] Zhang L, Ben L, Thakur O P, *et al.* Ferroelectric aging and recoverable electrostrain in $\text{BaTi}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{O}_{2.98}$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91(9)**: 3101–3104.
- [31] Liu W, Chen W, Yang L, *et al.* Ferroelectric aging effect in hybrid-doped BaTiO_3 ceramics and the associated large recoverable electrostrain. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89(17)**: 172908–1–3.
- [32] Gao Y K, Uchino K, Viehland D. Effects of thermal and electrical histories on hard piezoelectrics: a comparison of internal dipolar fields and external dc bias. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101(5)**: 054109–1–6.
- [33] Arlt G, Neumann H. Internal bias in ferroelectric ceramics: origin and time dependence. *Ferroelectrics*, 1988, **87(1)**: 109–120.
- [34] Jiang M, Li X, Zhu J, *et al.* Double hysteresis loops induced by Mn doping in $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics. *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10(2)**: 526–530.
- [35] Li B S, Zhu Z G, Li G R, *et al.* Peculiar hysteresis loop of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43(4A)**: 1458–1463.
- [36] Tan Q, Li J, Viehland D. Role of lower valent substituent-oxygen vacancy complexes in polarization pinning in potassium-modified lead zirconate titanate. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75(3)**: 418–420.
- [37] Ren X B, Zhang L X. Electro-shape-memory effect in ferroelectric martensite. *Mat. Sci. Eng.: A*, 2006, **438**: 1071–1076.
- [38] Liu W, Chen W, Yang L, *et al.* Electro-shape-memory effect in hybrid doped BaTiO_3 ceramics. *Mat. Sci. Eng.: A*, 2006, **438-440**: 350–353.
- [39] Gao Y, Uchino K, Viehland D. Domain wall release in "hard" piezoelectric under continuous large amplitude ac excitation. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101(11)**: 114110–1–7.
- [40] Li Bao-Shan, Zhu Zhi-Gang, Li Guo-Rong, *et al.* Frequency and temperature dependence of the hysteresis loop in PMnN-PZT ceramics. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54(2)**: 939–943.
- [41] Cao Z, Ding A, Zhang Y, *et al.* Double-hysteresis-like loops in Mn-doped $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics. *Solid State Commun.*, 2004, **131(1)**: 57–60.
- [42] Lin D, Kwok K, Chan H. Double hysteresis loop in Cu-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90(23)**: 232903–1–3.