

专题：电介质材料和物理

PbLa(Zr,Sn,Ti)O₃ 反铁电陶瓷在脉冲电场下的极化与相变行为*

徐然[†] 冯玉军 魏晓勇 徐卓

(西安交通大学电子与信息学部电子科学与工程学院, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

(2020年2月11日收到; 2020年5月14日收到修改稿)

在实际应用中,反铁电陶瓷常处于快速变化的脉冲电场下,而传统电滞回线测量时所施加的电场变化速率较慢,并不能真实反映反铁电陶瓷实际应用时的极化和相变行为.本研究建立了反铁电陶瓷脉冲电滞回线测试平台,研究了Pb_{0.94}La_{0.04}[(Zr_{0.52}Sn_{0.48})_{0.84}Ti_{0.16}]O₃反铁电陶瓷在微秒级脉冲电场下的极化和相变行为.研究表明,反铁电陶瓷在微秒级脉冲电场下可以发生相变,但其极化强度降低,正向相变电场变高,反向相变电场变低,从而导致其储能特性发生了显著的变化.因此,低频电滞回线并不能真实反映反铁电陶瓷在脉冲电场下的性能,脉冲电滞回线对其应用具有更重要的参考价值.

关键词: 反铁电陶瓷, 电极化, 反铁电相变, 脉冲储能, 脉冲电滞回线

PACS: 77.80.-e, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.69.20200209

1 引言

反铁电材料与铁电材料具有密切的关系,二者的晶格结构类似,但反铁电相邻晶格中离子位移自发极化方向反向平行,这使得反铁电材料不表现出宏观自发极化^[1,2]现象.反铁电材料在足够大的外电场作用下,其中反向平行的偶极子可转为平行排列,此物理过程称为电场诱导的“反铁电-铁电”(antiferroelectric-ferroelectric, AFE-FE)相变.撤去外电场后,材料可返回至初始的反铁电相,其“极化强度-电场”(P-E)曲线具有“双电滞回线”的特征,如图1所示.

由于此特殊的相变行为,反铁电材料在多种工程应用方面具有巨大的潜力.目前,反铁电材料的研究热点是在储能电容器方面的应用.研究人员一方面通过组分调节、微量元素掺杂等手段调控反铁

电材料的相变特性,增强其反铁电性和减小电滞,以获得细长的电滞回线,实现高储能密度和高能量效率^[3,4];另一方面改进反铁电陶瓷制备工艺,如采用轧膜成型、热压烧结等手段获得致密的陶瓷,提高其击穿场强,从而获得更高的能量密度^[5,6].除去储能电容器外,反铁电材料在电压调节器^[7]、阴极材料^[8-10]等方面也具有良好的应用前景.

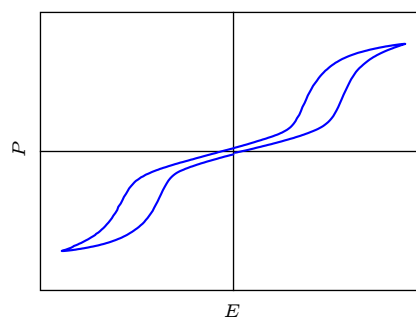


图1 反铁电材料的双电滞回线

Fig. 1. Double P-E loop of antiferroelectrics.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB654602)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xuran99@xjtu.edu.cn

反铁电材料实现上述应用的关键在于其特殊的极化和相变行为. 例如, 反铁电在电场诱导下的相变是实现高储能密度的关键, 其相变电场和极化强度决定了它的储能密度. 反铁电材料的极化和相变行为可通过电滞回线来表征. 根据电滞回线可得知其极化强度、相变电场、电滞宽度等参数, 并可进一步计算得到微分介电常数、储能密度、效率等参数. 对于陶瓷体材料, 电滞回线的测试频率一般在 100 Hz 以内^[11]. 对于薄膜材料, 由于其测试电压较低和电极面积较小, 测试频率可更高, 但也无法达到 100 kHz 的水平. 因此, 介质上所施加的电场变化速率较慢, 上升或下降时间基本在毫秒量级. 然而, 在许多实际应用中, 铁电/反铁电材料均处于快速变化的瞬态电场中. 例如, 脉冲电容器工作时一般经历较慢的充电过程, 将电能以静电能的形式储存, 然后再迅速释放. 放电过程可达 μs 甚至 ns 量级^[3,5]. 因此, 反铁电材料作为电容器介质时, 在放电过程中必然会经历快速的反向“铁电-反铁电”(FE-AFE)的相变过程. 此相变过程为电荷和能量释放的过程. 反铁电材料的 FE-AFE 相变若能在短时间内完成, 将有利于电荷和能量的快速释放. 反铁电材料用于其他场合时, 如电压调节器和阴极材料, 也处于快速变化的电场中^[7-10].

在上述应用中, 反铁电材料所处电场的变化速率远大于一般电滞回线测量时所施加的电场. 因此, 研究反铁电材料在瞬态电场下的极化过程具有重要的实用价值. 事实上, 研究人员对反铁电材料在快速瞬变电场下的极化和相变特性也越来越重视. 大量研究结果表明测试频率对反铁电材料的电滞回线具有显著的影响, 反铁电材料的极化强度、相变电场和电滞损耗都与电滞回线的测试频率直接相关^[12,13]. 而测试频率的增大意味着所施加的电场变化更快, 但现有电滞回线测试所施加的电场变化速率与实际应用的要求仍相距甚远.

电滞回线的测量一般基于 Sawyer-Tower 电路^[11], 其电路示意图如图 2 所示.

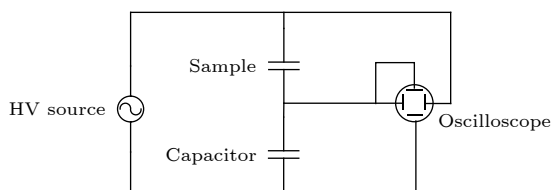


图 2 Sawyer-Tower 电路示意图

Fig. 2. Sawyer-Tower circuit.

为了便于分析, 可将标准电容和测试样品串联回路简化为一个电容性负载 C , 在正弦交变电压 $U = U_m \sin \omega t$ 作用下, 其阻抗为

$$Z = \frac{1}{j\omega C}, \quad (1)$$

式中 ω 为角频率. 因此, 电源输出电流为

$$I = \frac{U}{Z} = j\omega CU. \quad (2)$$

由 (2) 式可知, 随着测试频率的提高, 电流也会呈正比例提高. 若要反映反铁电材料在 ns 到 μs 级时间范围内的极化和相变行为, 其对应的测试电源频率将达到 MHz 甚至 GHz, 所需的电流将非常大. 目前已有的电源输出功率很难同时满足高电压、高频率的要求.

早在 1989 年, Pan 等^[14] 即通过放电电流曲线研究反铁电材料的相变特性, 结果表明反铁电材料的反向 FE-AFE 相变可在 2 μs 的时间内发生. 之后, Xu 等^[15] 亦进行了相似的工作, 在 $\text{PbLa}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZST) 反铁电薄膜材料中发现了反向相变时间可达 6 ns. Zhang 等^[16] 也发现反铁电的相变会导致其放电流的非线性增长, 通过放电流的突增可大致判断反向相变时间在数百 ns 的时间范围. 但通过电流曲线仅能大致判断反铁电材料的相变时间, 其他关键参数如相变电场、极化曲线等无法获得.

2001 年, Gundel 等^[17] 将上升和下降时间为百 ns 级的脉冲方波施加在反铁电材料上, 对电流数值积分得到了极化强度, 然后通过电压和极化强度数据获得了铁电/反铁电材料的脉冲电滞回线, 直接证明了反铁电材料在快速脉冲电压下可以发生相变. 之后, 本研究组的李红刚等^[18] 利用相似的原理, 测得了 PLZST 反铁电陶瓷在脉冲电场下的电滞回线, 证明其 AFE-FE 和 FE-AFE 相变可在百 ns 量级时间内发生. 2016 年, 本研究组进一步分析了测试频率对反铁电相变电场等参数的影响, 获得了 μs 量级的脉冲电滞回线, 结果表明反铁电在脉冲电场下的相变电场和极化强度发生了显著变化^[11].

上述研究结果表明, 反铁电材料在快速变化的电场下, 极化和相变特性会发生显著变化, 这对反铁电材料的应用带来影响. 因此, 本文将进一步系统地研究反铁电材料在脉冲电场下的极化过程和相变行为, 并获得其在脉冲电场下的电滞回线. 利

用脉冲电滞回线可得到反铁电材料在瞬态强电场下的极化强度、相变电场、相变时间等参数及储能密度的变化规律,为反铁电材料的实际应用提供依据.

2 实验过程

本文的研究对象为 PLZST 反铁电陶瓷材料,具体组分为: $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Sn}_{0.48})_{0.84}\text{Ti}_{0.16}]\text{O}_3$. 采用传统的固相合成法制备反铁电陶瓷样品:选取纯度大于 99.9% 的 Pb_3O_4 , La_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 和 TiO_2 作为原料;按化学式称量各原料并经历球磨、预烧结、二次球磨和压制成型后,将样品在富铅氛围下、 $1320\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h;将烧结成瓷的样品打磨并烧制银电极以进行电学测试,测试样品的厚度为 0.45 mm ,银电极面积为 7.8 mm^2 . 该组分具有典型的双电滞回线和较低的相变电场,有利于降低高电压测试的难度.

脉冲电滞回线的测试采用自行研制的实验平台^[11],如图 3 所示.其基本工作原理为:利用脉冲电压发生器产生一个单极性高电压脉冲,将此脉冲注入反铁电陶瓷样品;利用高压探头和罗氏线圈,并结合示波器,分别测得电压波形 $u(t)$ 和电流波形 $i(t)$, t 为时间.

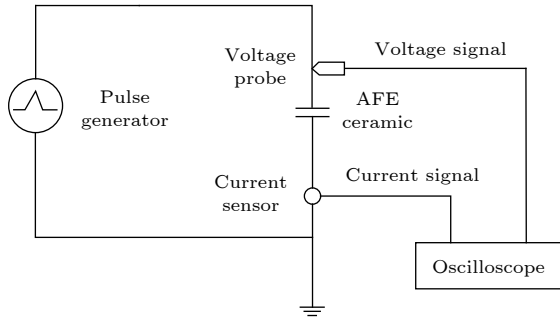


图 3 脉冲电滞回线测试平台的电路原理图

Fig. 3. Circuit diagram of the experimental setup for pulse hysteresis loop.

因此,可获得反铁电陶瓷样品的电场数据 $E(t)$ 和极化强度数据 $P(t)$:

$$E(t) = \frac{u(t)}{d}, \quad (3)$$

$$P(t) \approx \frac{1}{A} \int i(t) dt, \quad (4)$$

式中 d 和 A 分别为陶瓷样品的厚度和电极面积.根据电场 $E(t)$ 和极化强度 $P(t)$ 可获得反铁电陶瓷

的 P - E 曲线,即电滞回线.由于脉冲电压发生器产生的是单极性脉冲,因此通过本实验装置只能获得单极性电滞回线.同时作为对比,采用 aixACCT 公司生产的 TF analyzer 2000 铁电测试仪测试其 10 Hz 电滞回线.

3 实验结果

3.1 反铁电陶瓷在 μs 脉冲下电滞回线

利用脉冲电滞回线测试平台对 PLZST 反铁电陶瓷进行脉冲电场下极化行为的研究.首先测得脉冲电压和对应的电流波形,然后根据电压波形获得电场曲线,对测得的电流曲线进行积分获得极化强度曲线.实验时脉冲电压幅值从 200 V 增加至 2400 V ,间隔为 200 V ,脉冲宽度保持在微秒级范围内,部分结果如图 4 所示.

由图 4 可知,在低场下 ($31.11\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下),极化强度曲线与电场曲线形状基本一致,无滞后现象.此时极化强度较低,且与外电场线性相关,表现出线性介质的特征.当电场增大至 $40\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上时,反铁电陶瓷发生电场诱导下的 AFE-FE 相变,此时的极化强度突增,极化强度与电压曲线出现了显著的滞后现象,表现出非线性极化的特征.

由图 4 中电场和极化强度曲线可得到反铁电陶瓷在脉冲电压下的电滞回线,同时测得了反铁电在 10 Hz 三角波电压下的电滞回线作为对比,如图 5 所示.

由图 5 可知:当电场幅值为 $22.22\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,反铁电陶瓷的 10 Hz 与脉冲 P - E 曲线基本重合,均为直线型;电场提升至 $31.11\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,反铁电陶瓷的 10 Hz P - E 曲线表现出电场诱导 AFE-FE 相变的特征,脉冲电场下 P - E 曲线仍然为直线型,且脉冲电场下的极化强度低于 10 Hz 电场下对应的极化强度最大值;电场增大至 $40.00\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,反铁电陶瓷的 10 Hz 和脉冲 P - E 曲线都表现出显著的 AFE-FE 相变特征,极化强度出现突增,但脉冲电场下对应极化强度较低,且电滞损耗更大;当电场为 $53.33\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,反铁电陶瓷的 10 Hz 和脉冲 P - E 曲线均接近饱和,但相比 10 Hz P - E 曲线,脉冲 P - E 曲线的极化强度仍较低,正向相变电场 $E_{\text{AFE-FE}}$ 较大,反向相变电场 $E_{\text{FE-AFE}}$ 较低,电滞宽度 ΔE 和电滞损耗较大.

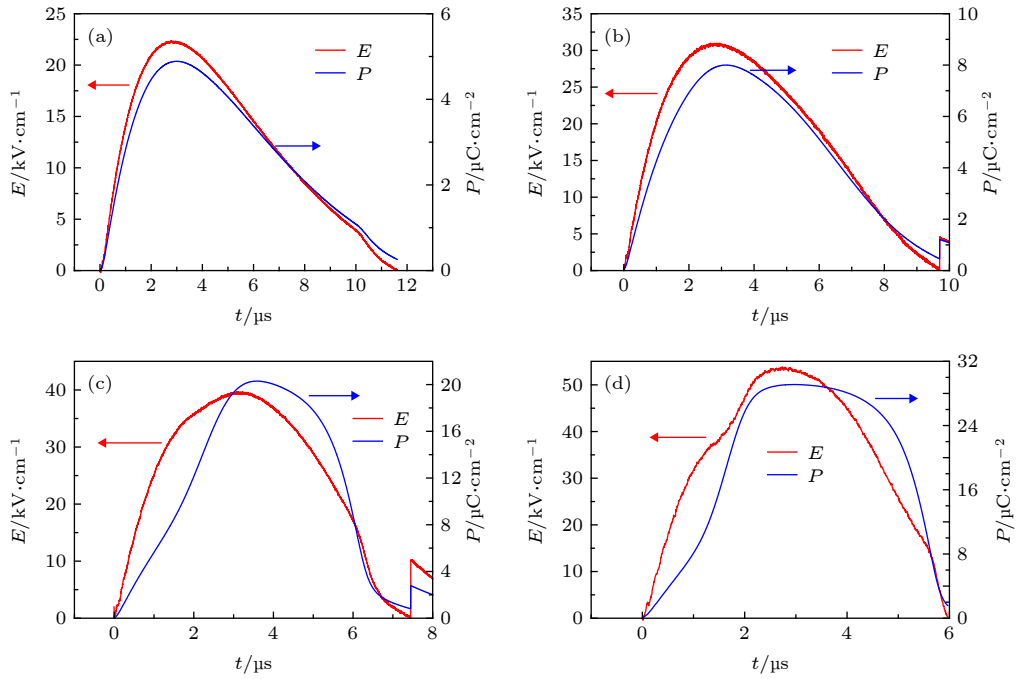


图 4 PLZST 在不同电场幅值下极化强度曲线 (a) 22.22 kV·cm⁻¹; (b) 31.11 kV·cm⁻¹; (c) 40 kV·cm⁻¹; (d) 53.33 kV·cm⁻¹
 Fig. 4. $P(t)$ curves of PLZST under electric field with different amplitudes: (a) 22.22 kV·cm⁻¹; (b) 31.11 kV·cm⁻¹; (c) 40 kV·cm⁻¹; (d) 53.33 kV·cm⁻¹.

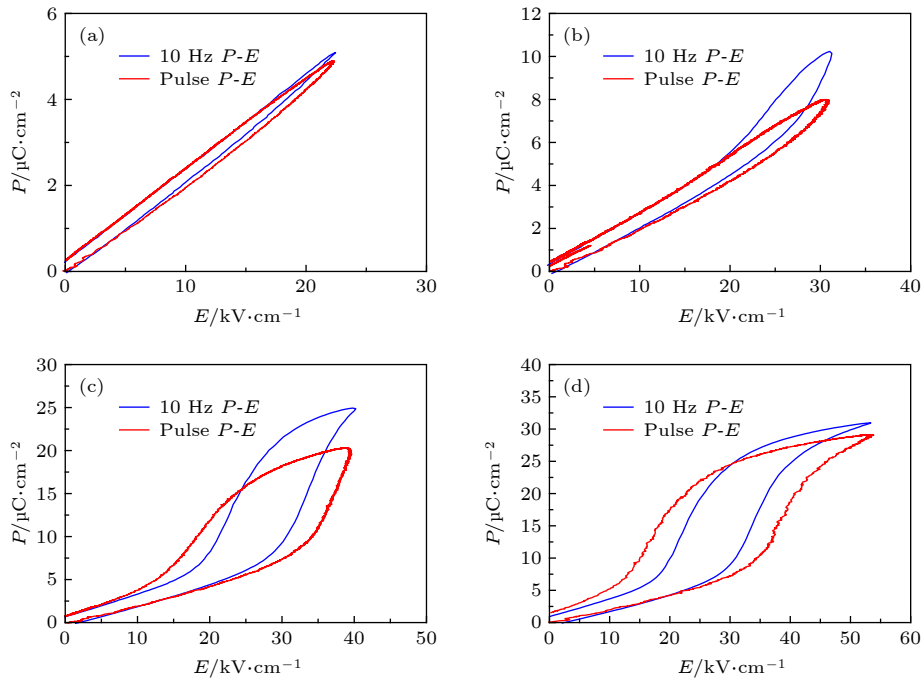


图 5 PLZST 的 10 Hz 和脉冲电滞回线 (a) 22.22 kV·cm⁻¹; (b) 31.11 kV·cm⁻¹; (c) 40 kV·cm⁻¹; (d) 53.33 kV·cm⁻¹
 Fig. 5. 10 Hz and pulse P - E curves of PLZST: (a) 22.22 kV·cm⁻¹; (b) 31.11 kV·cm⁻¹; (c) 40 kV·cm⁻¹; (d) 53.33 kV·cm⁻¹.

PLZST 反铁电陶瓷在 10 Hz 电场下的极化强度记为 $P_{10\text{ Hz}}$, 在脉冲电场下的极化强度为 P_{pulse} . 由图 5 的分析结果可知, 反铁电陶瓷在 10 Hz 和脉冲电场下极化强度幅值存在显著的差异, 定义其差

值为 $\Delta P = P_{10\text{ Hz}} - P_{\text{pulse}}$, 则 ΔP 随电场幅值的变化曲线如图 6 所示.

如图 6 所示: 在低电场 (低于 25 kV·cm⁻¹) 下, PLZST 在 10 Hz 和脉冲电场下的极化强度差别不

大; 而当电场大于 $30 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 后, 反铁电陶瓷在 10 Hz 电场下的极化强度显著大于其在脉冲电场下极化强度; 且随着电场的增大, 二者差值增大, 在 $35.56 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时二者的差值 ΔP 达到最大; 而电场超过 $35.56 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 后, 极化强度的差值减小. 因此反铁电陶瓷在脉冲电场下要获得相同的极化强度, 所施加的脉冲电场幅值要高于 10 Hz 电场. 电场进一步提高, 反铁电陶瓷在 10 Hz 与脉冲电场的极化强度均趋于饱和, 导致二者的差值减小.

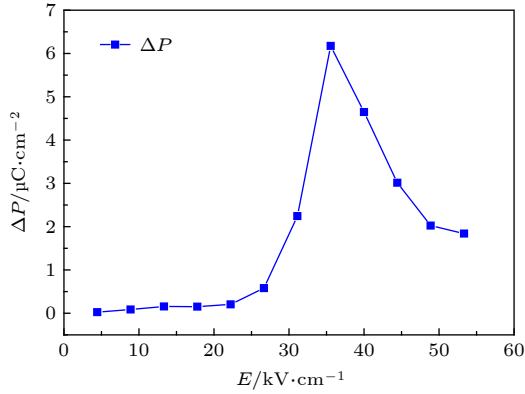


图 6 PLZST 在 10 Hz 与脉冲电场下极化强度差值 ΔP
Fig. 6. ΔP of PLZST under 10 Hz and pulse electric field.

图 5(d) 的脉冲电滞回线表明反铁电陶瓷在相应的脉冲电场诱导下能发生相变, 且与准静态场下结果表现出显著的不同: 正向相变场 $E_{\text{AFE-FE}}$ 增大, 反向相变场 $E_{\text{FE-AFE}}$ 减小. 为定量地分析 PLZST 陶瓷相变电场的变化, 此处采用微分介电常数峰值确定相变电场强. Feng 等^[19] 在研究 PLZST 反铁电陶瓷的介电行为时, 提出利用微分介电常数判断其相变电场, 其定义为

$$\epsilon_d = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{dP}{dE}, \quad (5)$$

式中, ϵ_d 为微分相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, P 为极化强度, E 为电场强度. 因此, 已知反铁电陶瓷 P - E 曲线时, 对其各点求斜率可以计算得微分介电常数, ϵ_d 峰值对应电场即为相变电场. 在求微分介电常数之前, 首先对 P - E 曲线先进行多项式拟合, 然后对其求微分, 再根据 (5) 式计算得微分介电常数 (ϵ_r), 如图 7 所示.

如图 7 所示, 在 10 Hz 电场和脉冲电场下, 微分介电常数曲线均具有两个显著的特征峰, 分别对应反铁电陶瓷的正向 AFE-FE 和反向 FE-AFE 相变, 对应相变电场值如表 1 所列.

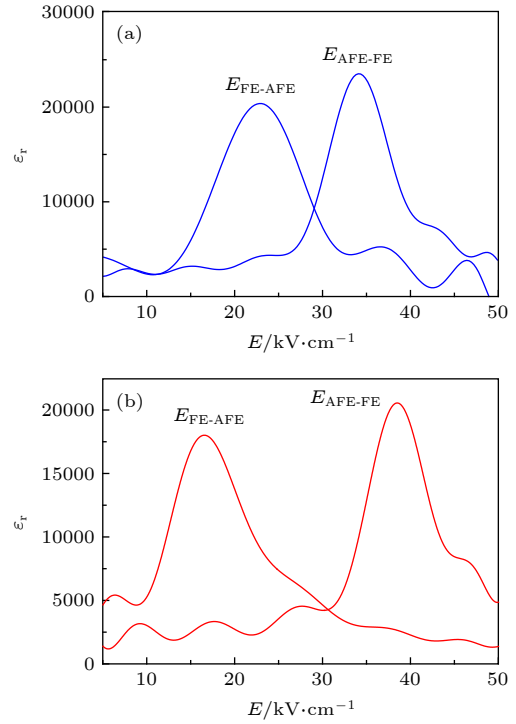


图 7 PLZST 在 (a) 10 Hz 与 (b) 脉冲电场下的微分介电常数
Fig. 7. Differential permittivity of PLZST under (a) 10 Hz and (b) pulse electric field.

表 1 PLZST 在 10 Hz 与脉冲电场下相变电场
Table 1. Phase transition fields of PLZST under 10 Hz and pulse electric field.

电场类型	$E_{\text{AFE-FE}}/$ $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{FE-AFE}}/$ $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\Delta E/$ $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$
10 Hz	34.07	22.80	11.27
脉冲电场	38.48	16.53	21.95

如表 1 所列, 在脉冲电场下, 反铁电陶瓷正向相变电场 $E_{\text{AFE-FE}}$ 由 10 Hz 电场下的 $34.07 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 增大至 $38.48 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这表明在脉冲电场下, 要诱导反铁电陶瓷为铁电相, 需要更高幅值的电场; 在电压降低过程中, 样品由铁电相回到初始反铁电相所需电场值更低. 电滞宽度 ΔE 由 10 Hz 电场下的 $11.27 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 增大至 $21.95 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, 增大了约 95%, 因此反铁电陶瓷在脉冲电场下的极化滞后效应更显著.

根据表 1 中相变电场值, 由极化电压波形可推知反铁电陶瓷发生相变的时间, 如图 8 所示.

如图 8 所示, 反铁电正向相变发生在 $1.5 \mu\text{s}$ 处, 反向相变发生在 $5.5 \mu\text{s}$ 处. 因此反铁电陶瓷能在微秒时间范围内发生正向和反向相变. 此结论为反铁电陶瓷应用于快放电脉冲电容器、电压调节器等提供了依据.

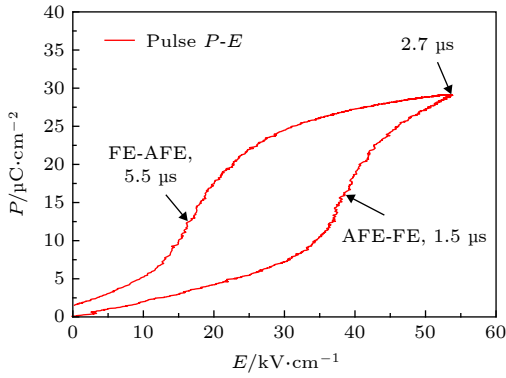


图 8 PLZST 在脉冲电场下相变时间

Fig. 8. Phase transition time of PLZST under pulse electric field.

3.2 反铁电陶瓷在脉冲电场下储能特性

如 3.1 节中所述,反铁电陶瓷在脉冲电场下的电滞回线发生了显著变化,包括相变电场、极化强度和电滞宽度等参数.而上述参数的变化必然会导致其储能参数的变化,包括充电过程中储存能量密度 W_{st} 、可恢复能量密度 W_{re} 和能量效率 η . 实验中测试了不同电场下 0.1, 1, 10, 50 Hz 和脉冲电滞回线,通过电滞回线可计算得 W_{st} , W_{re} , η 参数^[11],其中 W_{st} 在不同测试条件下随电场变化曲线如图 9 所示.

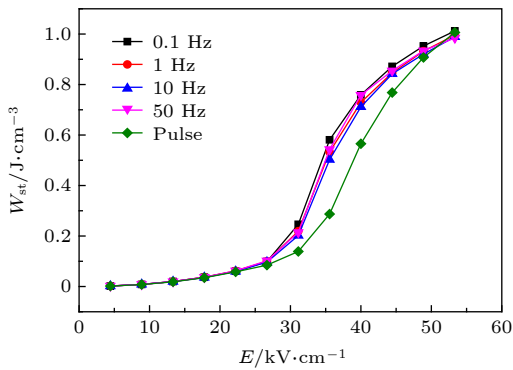


图 9 PLZST 在 0.1—50 Hz 及脉冲电场下 W_{st}

Fig. 9. W_{st} of PLZST under 0.1—50 Hz and pulse electric field.

从图 9 可以看出,反铁电陶瓷在充电过程中储存的能量密度 W_{st} 在 0.1—50 Hz 的范围内并无显著的变化,而利用脉冲电滞回线计算得到的 W_{st} 与 50 Hz 以内 W_{st} 存在显著的差异:低场下(低于 $22.22 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)脉冲 W_{st} 与 0.1—50 Hz 的 W_{st} 基本一致,这是与图 5(a) 所示的两种电滞回线重合相符合;相变电场附近 ($22.22\text{—}35.56 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) 时,反铁电陶瓷在脉冲场下的极化强度显著低于其在

0.1—50 Hz 电场下极化强度,极化强度差值 ΔP 在 $35.56 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时最大,此阶段脉冲场下 W_{st} 显著低于 0.1—50 Hz 的 W_{st} ,且在 $35.56 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时二者差值最大;在高电场下(高于 $35.56 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$),反铁电陶瓷在 0.1—50 Hz 电场和脉冲电场下均能被诱导为铁电相,且极化强度趋于饱和,极化强度差值 ΔP 逐渐降低,然而反铁电陶瓷在脉冲场下的正向相变电场 E_{AFE-FE} 显著高于其在 10 Hz 电场下的值,这对提高 W_{st} 是有利的.此时反铁电陶瓷在脉冲电场和 0.1—50 Hz 电场下储存的能量密度 W_{st} 逐步接近,当电场为 $53.33 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,二者已经基本一致.

反铁电陶瓷在 0.1—50 Hz 和脉冲电场下的可恢复能量密度 W_{re} 变化曲线如图 10 所示.

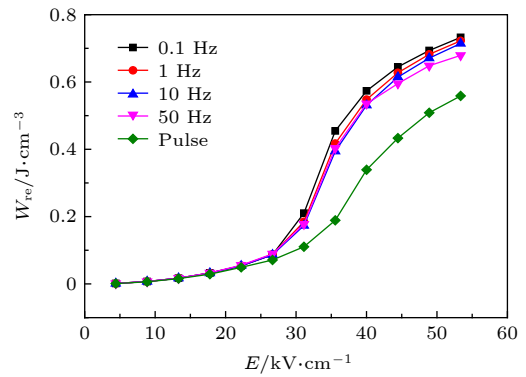


图 10 PLZST 在 0.1—50 Hz 及脉冲电场下 W_{re}

Fig. 10. W_{re} of PLZST under 0.1—50 Hz and pulse electric field.

如图 10 所示,随着测试频率的提高,PLZST 反铁电陶瓷的 W_{re} - E 曲线向下移,特别在高场下 W_{re} 降低的程度更为显著.在 $53.3 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电场下,由 0.1 Hz 和 50 Hz 电滞回线计算所得 W_{re} 分别为 $0.73 \text{ J}/\text{cm}^3$ 和 $0.68 \text{ J}/\text{cm}^3$,降低了约 7%.因此,在 0.1—50 Hz 电场下,反铁电相变电场和极化强度受电场变化速率的影响,其储能特性也会发生变化.

PLZST 在脉冲与 0.1—50 Hz 电场下的 W_{re} 差距则更为显著,且随着电场的提高,差异逐渐变大.这是因为反铁电陶瓷在脉冲场下最大极化强度 P_{max} 和反向相变电场 E_{FE-AFE} 均低于其在 0.1—50 Hz 电场下的值.而 P_{max} 和 E_{FE-AFE} 的降低均会导致 W_{re} 的降低,因此,脉冲场下 W_{re} 显著低于 0.1—50 Hz 的 W_{re} .电场幅值为 $53.33 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时,10 Hz 电场下 W_{re} 为 $0.68 \text{ J}/\text{cm}^3$,脉冲电场下 W_{re} 为 $0.56 \text{ J}/\text{cm}^3$,降低了约 20%.

为了衡量反铁电陶瓷在实际应用中的放电能

量密度, 我们进一步测试了在 $53.33 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 下反铁电陶瓷的脉冲放电电流曲线 $i(t)$, 如图 11 所示.

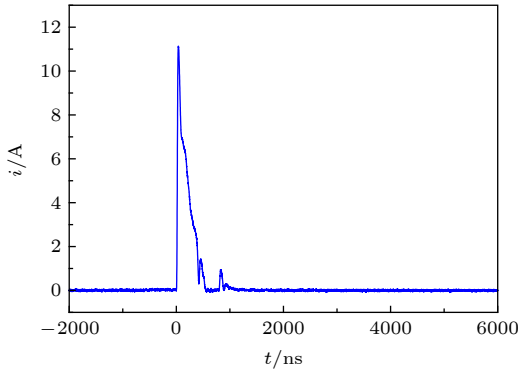


图 11 PLZST 脉冲放电电流 (放电电阻 100.4Ω , 充电电场 $53.33 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Fig. 11. Pulse discharge current curve of PLZST (with a load resistor of 100.4Ω and charging electric field of $53.33 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$).

利用图 11 中脉冲放电电流曲线, 通过 (6) 式可计算得到放电能量密度 W_{dis} :

$$W_{\text{dis}} = \frac{R}{V} \int i^2 dt, \quad (6)$$

式中, R 为电阻, i 为电流, t 为时间, V 为陶瓷样品体积. 表 2 列出了通过 10 Hz 电滞回线和脉冲电滞回线得到的 W_{re} 和放电电流得到的 W_{dis} .

表 2 不同方式计算得 PLZST 反铁电陶瓷的储能参数 ($53.33 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Table 2. Energy storage properties of PLZST calculated via different methods ($53.33 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$).

计算方法	$W_{\text{st}}/\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$	W_{re} 或 $W_{\text{dis}}/\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\eta/\%$
10 Hz 电滞回线	0.99	0.71 (W_{re})	72.3
脉冲电滞回线	1.00	0.56 (W_{re})	55.5
放电电流		0.39 (W_{dis})	

从表 2 可以看出, 电场变化快慢对储存的能量密度 W_{st} 影响不大, 但是对释放的能量密度 W_{re} 、放电能量密度 W_{dis} 和能量效率 η 有显著的影响. 10 Hz 电滞回线中, 电场从最大值降为零的过程为 0.025 s ; 脉冲电滞回线中, 电场降为零的过程约为 $3 \mu\text{s}$; 脉冲放电中, 电场降为零的过程不到 $1 \mu\text{s}$. 结合 W_{re} 随测试频率增高而降低的事实, 可推断: 对反铁电陶瓷, 电场降低过程的快慢对其释放的能量有关键的影响, 此过程越快, 以电能形式释放的能量越小. 因此, 利用低频下的电滞回线来衡量反铁电材料的储能特性具有一定的局限性, 可恢复能量

密度 W_{re} 并不能代表其在脉冲放电中能快速释放的能量密度 W_{dis} , 本实验中 W_{dis} 仅为 10 Hz 下 W_{re} 的 54.9%. 此外, 由于脉冲电场下电滞宽度 ΔE 变大, 导致其电滞损耗增大, 能量效率 η 由 10 Hz 电场下的 72.3% 降低为脉冲电场下的 55.5%.

4 讨论

在电介质物理、铁电物理中, 介质在强电场下的响应一直是研究的难点, 但具有重要的物理意义和实用价值. 特别对于铁电/反铁电材料, 其极化反转、相变等过程必须在强电场激励下才能实现. 因此, 强场下的电滞回线对于铁电/反铁电材料具有重要的意义, 它所蕴含的物理信息是小信号介电测量所无法比拟的.

当前电滞回线最大的问题是测试频率较低, 这给研究铁电/反铁电材料极化、相变等随电场变化的时间响应带来很大的困难. 铁电/反铁电材料的极化、电滞、矫顽场或相变电场等均会随电滞回线测试频率的变化而变化, 其本质反映了铁电/反铁电材料极化反转、相变的时间响应^[2,20], 这也是铁电物理学中的重要现象. 而上述参数对相关材料的实际应用也有重要的意义. 目前, 电滞回线测试频率一般在 1000 Hz 以内, 仅能反映上述物理过程在毫秒时间范围内的响应. 因此, 获取更高频率如 MHz 或 GHz 的电滞回线具有重要的物理意义和工程价值.

由于高频电滞回线测试的困难, 学者也尝试通过其他的方法来研究上述物理过程在更短时间范围内的响应, 其中脉冲电学测量手段是一种有效的手段. 例如, 学者通过测试钛酸钡铁电晶体的脉冲极化电流, 研究其极化反转以及电畴生长的过程, 该方法已经成为了铁电物理学中一种经典的实验手段^[2,20]. 2017 年, Chen 等^[21]为解决 PMN-PT 压电单晶高频矫顽场的测量难题, 通过脉冲法测得了等效频率高达 5 MHz 的结果, 为 PMT-PT 压电单晶在高频下的应用提供了重要参考. 对于反铁电材料, 学者也通过脉冲放电电流, 定性分析了陶瓷体材料相变时间大致在 μs 范围^[14]. 但上述方法均未获得铁电/反铁电材料的电滞回线, 获取的物理信息有限, 对部分结果只能定性的分析.

本文所采用的方法与上述方法在本质上是相似的, 均采用脉冲电学测量的手段, 达到研究反铁

电材料极化、相变随电场时间响应的目的. 更进一步地, 本研究通过测试方法的改进, 获取了电滞回线, 提取出更丰富的物理信息. 直接证明了反铁电材料在微秒时间范围内的极化、相变的时间响应, 并与毫秒范围内的时间响应进行了对比, 获得了相变电场、相变时间等关键参数的变化规律.

由图 5 中的结果可知, 反铁电到铁电相变的物理过程需要一定的时间, 当电场变化速率过快时, 反铁电有可能无法完成到铁电相的转变. 例如图 5(b) 中所示, 反铁电材料在低频下已经表现出相变的特征, 而在脉冲电场下依然表现线性介质的特征. 同时, 与铁电材料的矫顽场和测试频率相关的现象类似, 反铁电材料的相变电场也受电场变化速率的影响. 本研究中受限于脉冲功率电源的限制, 仅能初步证明反铁电在微秒量级的相变, 且相变参数发生了变化. 若能缩短脉冲电源的电压上升、下降时间到 ns 甚至更短时间, 则能更深入地研究反铁电相变的动态行为. 同时, 反铁电的相变过程也会受样品厚度、温度等物理条件的影响, 它们对反铁电的相变速度也会产生影响, 这也是后期需要进一步进行的工作.

本研究中脉冲电源周期不可调, 因此仅获得了单一等效频率的电滞回线. 若能获得系列化等效频率, 如 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz 到 1 GHz 范围内的电滞回线, 将会弥补这一频段研究的空白, 同时也会验证反铁电相变动力学的一些物理模型. 例如, Kim 等^[12] 在研究反铁电滞回线的频率特性时, 建立了电滞面积与测试频率的关系式, 但其实验中最大测试频率仅为 1000 Hz, 其建立的物理模型是否能满足更高频率还未得到验证.

因此, 脉冲电滞回线对反铁电的极化、相变等物理现象的研究具有重要的作用, 它使上述物理过程的研究拓展至微秒甚至纳秒时间范围, 对其实际应用也有重要参考价值. 同时, 本方法也可推广至铁电、压电材料的研究, 对铁电动力学等的研究也有重要的参考价值.

5 结 论

利用传统的固相合成法制备了 $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Sn}_{0.48})_{0.84}\text{Ti}_{0.16}]\text{O}_3$ 反铁电陶瓷, 并建立了脉

冲电滞回线测试平台, 研究了反铁电陶瓷在微秒脉冲电场下的极化和相变行为. 研究表明, 反铁电陶瓷在微秒级脉冲电场下可以发生相变, 但显著不同于低频电场下的极化和相变行为. 其极化强度降低, 正向相变电场提高, 反向相变电场降低, 导致了反铁电陶瓷的储能特性发生了显著变化. 对反铁电进行了脉冲放电试验, 进一步证明了低频电滞回线的局限性. 因此, 脉冲电滞回线对反铁电陶瓷的实际应用具有重要的参考价值.

参考文献

- [1] Kittel C 1951 *Phys. Rev.* **82** 729
- [2] Zhang L Y, Yao X 1991 *Dielectric Physics* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) p481 (in Chinese) [张良莹, 姚熹 1991 电介质物理 (西安: 西安交通大学出版社) 第481页]
- [3] Xu R, Li B R, Tian J J, Xu Z, Feng Y J, Wei X Y, Huang D, Yang L J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 142904
- [4] Jo H R, Lynch, C S 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 024104
- [5] Wang H S, Liu Y C, Yang T Q, Zhang S J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807321
- [6] Zhang G Z, Zhu D Y, Zhang X S, Zhang L, Yi J Q, Xie B, Zeng Y K, Li Q, Wang Q, Jiang S L 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 1175
- [7] Neilson F W, Stuetzer O M 1971 *US Patent* 3569822
- [8] Gundel H 2011 *Integr. Ferroelectr.* **2** 207
- [9] Wang Q P, Feng Y J, Xu Z, Cheng P F, Feng F L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 247701 (in Chinese) [王秋萍, 冯玉军, 徐卓, 成鹏飞, 凤飞龙 2015 物理学报 **64** 247701]
- [10] Huang X D, Feng Y J, Tang S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 087702 (in Chinese) [黄旭东, 冯玉军, 唐帅 2012 物理学报 **61** 087702]
- [11] Xu R, Xu Z, Feng Y J, Wei X Y, Tian J J, Huang D 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 224103
- [12] Kim Y H, Kim J J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 11933
- [13] Chen X F, Cao F, Zhang H L, Yu G, Wang G S, Dong X L, Gu Y, He H L, Liu Y S 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1163
- [14] Pan W Y, Gu W Y, Cross L E 1989 *Ferroelectrics* **99** 185
- [15] Xu B M, Moses P, Pal N G, Cross L E 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 593
- [16] Zhang H L, Chen X F, Cao F, Wang G S, Dong X L, Hu Z Y, Du T 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 4015
- [17] Gundel H W, Limousin P, Seveno R, Averty D 2001 *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** 1619
- [18] Li H G, Feng Y J, Xu Z, Wang D 2004 *Function Materials* **35** 1471 (in Chinese) [李红刚, 冯玉军, 徐卓, 王栋, 2004 功能材料 **35** 1471]
- [19] Feng Y J, Wei X Y, Wang D, Xu Z, Yao X 2004 *Ceram. Int.* **30** 1389
- [20] Zhong W L 1996 *Ferroelectric Physics* (Beijing: Science Press) p306 (in Chinese) [钟维烈 1996 铁电体物理学 (北京: 科学出版社) 第306页]
- [21] Chen Z J, Zhang Y, Li S Y, Lu X M, Cao W W 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 202904

SPECIAL TOPIC—Dielectric materials and physics

Polarization and phase transition behavior of $\text{PbLa}(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics under pulse electric field*

Xu Ran[†] Feng Yu-Jun Wei Xiao-Yong Xu Zhuo

(*Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, School of Electronic Science and Engineering, Faculty of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 11 February 2020; revised manuscript received 14 May 2020)

Abstract

In real applications, antiferroelectric (AFE) ceramics are usually subjected to a pulse electric field with fast rising or falling speed. In the measurement of hysteresis loop at low frequency, the applied electric field has a low changing rate. Thus, the obtained results cannot reveal the polarization nor phase transition of AFE ceramics in real applications. In the present work, a platform to measure the pulse hysteresis loop is developed and the polarization and phase transition of $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04}[(\text{Zr}_{0.52}\text{Sn}_{0.48})_{0.84}\text{Ti}_{0.16}]\text{O}_3$ (PLZST) AFE ceramics under pulse electric field on a μs scale are investigated. The obtained results indicate that the phase transition can be induced by pulse electric field. However, the maximum polarization decreases, the forward transition field increases and the backward one decreases, resulting in the variation of energy storage performance. Thus, the hysteresis loop at low frequency cannot reveal the performance of AFE ceramics under the action of a pulse electric field. The pulse hysteresis loop is of great significance in real applications.

Keywords: antiferroelectric ceramic, polarization, antiferroelectric phase transition, pulse energy storage, pulse hysteresis loop

PACS: 77.80.-e, 77.84.-s

DOI: [10.7498/aps.69.20200209](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200209)

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB654602).

[†] Corresponding author. E-mail: xuran99@xjtu.edu.cn