

反铁电储能陶瓷及电容器的极化特性

李 纓¹, 乔 峰², 张 玲², 王 岗¹, 王晓智¹, 朱青山³, 徐 然¹, 徐 卓¹, 冯玉军¹

(1. 西安交通大学, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049; 2. 成都宏科电子科技有限公司, 成都 610199;
3. 工业和信息化部电子第五研究所, 广州 510642)

摘 要: 反铁电多层陶瓷电容器(MLCC)作为储能器件在脉冲功率技术、电力电子技术等领域具有重要的应用。与常规的 I 类或 II 类陶瓷电容器不同, 反铁电电容器在出厂前会进行极化处理并标记极性。该极化过程可能对反铁电 MLCC 的应用带来影响, 因此有必要研究反铁电陶瓷材料及电容器的极化特性。本工作采用固相反应法制备了电滞回线形状为“方直”和“细斜”的两类典型的反铁电陶瓷样品, 通过对比未经极化与经过极化处理样品的电滞回线, 分析预极化对反铁电陶瓷性能及储能密度的影响。通过不同温度退极化后反铁电陶瓷材料与 MLCC 电容值的差异, 分析得出退极化现象对其性能的影响。结果表明: 反铁电陶瓷材料及电容器未经过预极化或退极化后, 极化强度、电容值与脉冲放电电流峰值均有所下降, 且退极化程度均会随着温度升高而升高。对于“方直”型反铁电陶瓷材料, 极性现象对其影响较为显著, 而对于“细斜”型反铁电陶瓷材料, 极性现象影响较为微弱。该研究对反铁电 MLCC 在实际应用中如何正确发挥其优异的性能具有重要的意义。

关键词: 反铁电陶瓷; 多层陶瓷电容器; 极化; 储能密度

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)04-1277-11

网络出版时间: 2024-03-11



反铁电陶瓷材料及其制成的多层陶瓷电容器拥有储能密度高、放电速度快、放电电流较大等优点, 可显著提升脉冲功率装置的储能密度^[1-6], 有效抑制电力电子系统中的纹波等。在低电感回路中短路放电时, 反铁电电容可获得输出幅值高达数千安的脉冲电流, 驱动后级负载。同时, 反铁电多层陶瓷电容器(MLCC)具有正的电压系数, 即容量在一定范围内随电压增加而增大, 弥补了传统铁电陶瓷电容的缺点。

从 20 世纪 50 年代 Kittle^[7]预言了反铁电的存在, 到 Park 等^[8]建立了反铁电陶瓷在电场作用下相变过程的模型, 关于反铁电体的理论体系逐渐完善。与铁电体不同, 反铁电材料相邻晶格中的偶极子反向平行, 因此不表现出宏观自发极化现象; 在一定的外电场作用下, 与电场反向的偶极子发生转向, 此时反铁电相转换为铁电相, 极化强度突增; 在撤去外电场后, 偶极子恢复反向平行取向, 回到反铁电相。反铁电体的高储能密度特性主要来自于反铁电相至铁电相的场致相变^[9-10], 这种极化与相变行

为可以通过电滞回线来表征。在电滞回线上, 反铁电材料表现为双电滞回线, 且根据反铁电电滞回线的不同形态, 又分为“方直(Square)”和“细斜(Slant)”^[11]2 种。通过测试电滞回线, 可以得到反铁电材料的极化强度、相变电场、储能密度等。

20 世纪 60 年代, Berlincort^[11]和 Pulvari^[12]等在研究反铁电材料时发现未经电场处理的反铁电陶瓷样品与经过电场处理后的样品电滞回线存在差异, 即未经极化的样品发生场致相变需要更高的外电场; Lu 等^[13]通过原位高能 X 射线衍射技术研究了上述“预极化”过程, 发现该预极化过程不可逆, 只有经过热处理才能恢复; 上海硅酸盐研究所 Chen 等^[14]在对 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.95}\text{Ti}_{0.05}]\text{O}_3$ (PNZST)反铁电陶瓷研究中发现了电滞回线不对称现象。反铁电陶瓷中存在的这些现象必然会对一些需要反铁电电容器稳定工作的场合造成一定影响。

由此可见, 反铁电 MLCC 的实际应用与传统的 I 类或 II 类 MLCC 存在较大差异, 需要考虑极化、极性对其性能的影响, 尤其在一些需要极高的可靠

收稿日期: 2023-09-27。 修订日期: 2023-10-23。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(52002311); 国家自然科学基金重点基金项目(52032010)。

第一作者: 李纓(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 徐 然(1988—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-09-27. Revised date: 2023-10-23.

First author: LI Yingxuan (1999—), female, Master candidate.

E-mail: liyingxuan@stu.xjtu.edu.cn

Correspondent author: XU Ran (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xuran99@xjtu.edu.cn

性和稳定性的场合中。因此, 本工作分别制备电滞回线形状为“方直”与“细斜”的反铁电陶瓷样品, 测试其不同条件下的电滞回线, 研究极化、退极化、极性现象对其极化强度、相变电场、储能密度等的影响; 并选取反铁电 MLCC, 通过脉冲放电测试表征电容器的极化、极性现象对其脉冲放电性能的影响, 进而为反铁电 MLCC 的应用提供重要指导。

1 实验

1.1 样品制备

为对比具有不同电滞回线反铁电陶瓷材料的极化特性, 选择具有“方直”^[15]与“细斜”的 2 组反铁电陶瓷样品, 表 1 为组分与样品编号。

表 1 陶瓷组分及编号

Table 1 Composition of ceramics

Sample	Composition
S1	$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{0.95}\text{Ti}_{0.05}]_{0.98}\text{O}_3$
S2	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_{0.06}[(\text{Zr}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.88}\text{Ti}_{0.12}]\text{O}_3$

本论文中制备的反铁电陶瓷涉及许多化学原料, 表 2 为所涉及原料的具体信息。

表 2 实验原料信息

Table 2 Experimental materials information

Formula	Purity/%	Manufacturer
Pb_3O_4	99.0	Qingdao, Shandong
Nb_2O_5	99.9	Aladdin
La_2O_3	99.9	Huizhou, Guangzhou
SrCO_3	99.0	Sinopharm
TiO_2	99.9	Aladdin
ZrO_2	99.9	Yixing, Jiangsu
SnO_2	98.0	Yunnan Tin Company

采用传统的固相反应法制备反铁电陶瓷样品, 具体过程如下: 配料前需先将原料敞口放置在烘箱内除潮, 按化学式与原料分子式计算并称量各原料(由于铅在高温烧结过程中会有所挥发, 故称取其摩尔质量过量 2%四氧化三铅), 将称取的原料与无水乙醇、锆球按照质量比 1.0:1.0:1.5 装入球磨罐中, 在行星式球磨机上以 300 r/min 的转速球磨 20 h; 球磨好的浆料放入烘箱中烘干, 分离锆球后将粉末放入坩埚, 在 850 °C 保温 3 h, 升温速率为 3 °C/min; 预烧好后, 将粉体捣碎, 按照粉体与无水乙醇、锆球按照质量比 1.0:1.0:1.5 放入球磨罐中进行二次球磨; 球磨后, 再次烘干并过筛, 得到陶瓷生坯; 陶瓷生坯经过轧膜后, 在 1 280 °C 下保温 2 h, 然后用

砂纸打磨至一定厚度(小于等于 0.1 mm), 溅射金电极, 进行后续测试。

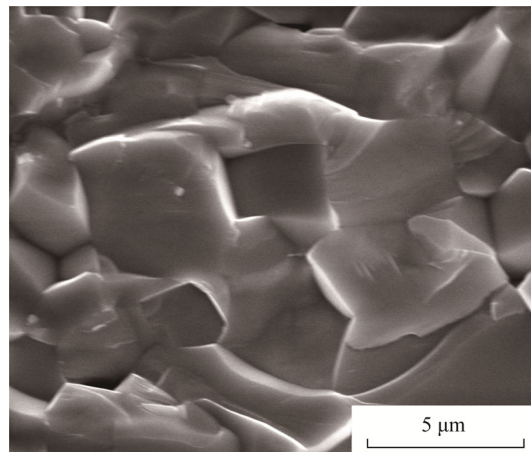
1.2 表征

采用日本 JOEL 公司的 JSM-6390A 型电子显微镜(SEM)观察样品微观形貌。用日本理学公司的 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶相组成, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 扫描范围 20°~70°, 扫描方式为连续扫描。由德国 aix-ACCT 的 TF Analyzer2000 型铁电测试系统测试样品的电滞回线与极化电流曲线, 测试基本原理是基于 Sawyer-Tower 电路, 测试频率为 1 Hz, 用于测试的电压波形为三角波。脉冲放电测试使用自行搭建平台, 将在 2.3 节中介绍。

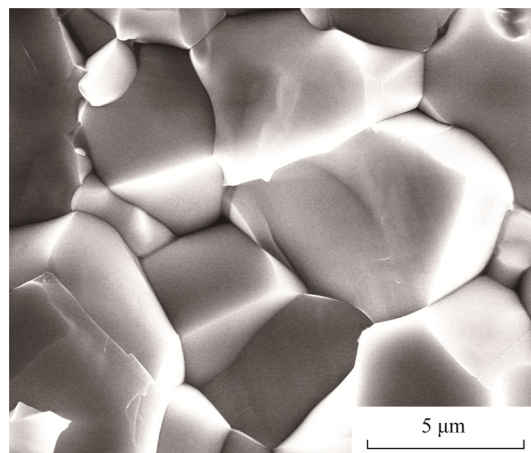
2 结果与讨论

2.1 基本性能分析

图 1 为所制备反铁电陶瓷样品的断面 SEM 照片, 由图 1 可见, 制备陶瓷晶粒均匀, 具有较好的致密性。



(a) Sample S1



(b) Sample S2

图 1 陶瓷样品 SEM 扫描电镜照片
Fig. 1 SEM images of ceramic samples

图 2 为样品的 XRD 谱。由图 2 可见, 所制备样品在 43° 与 44° 之间存在(200)与(002) 2 个单峰, 表明其为四方相结构, 分裂的(200)与(002)峰表示反铁电材料的四方畸变。相对于 S1 组分, S2 组分的四方畸变更弱。

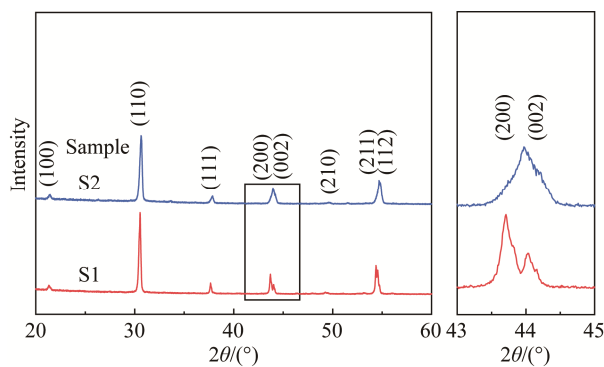


图 2 陶瓷样品 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of ceramic samples

图 3 为样品的电滞回线。由图 3 可见, 所制备样品具有典型的双电滞回线, 在零场强下, 宏观极化强度为零^[7, 16], 一定电场强度下, 极化强度存在突增或突减的特点^[17]; 所制 S1 样品, 电滞回线呈

现“方直”形态, S2 样品电滞回线较为“细斜”。S1 样品拥有较大的极化强度与较宽的电滞, 且反铁电相至铁电相相变电场较低。

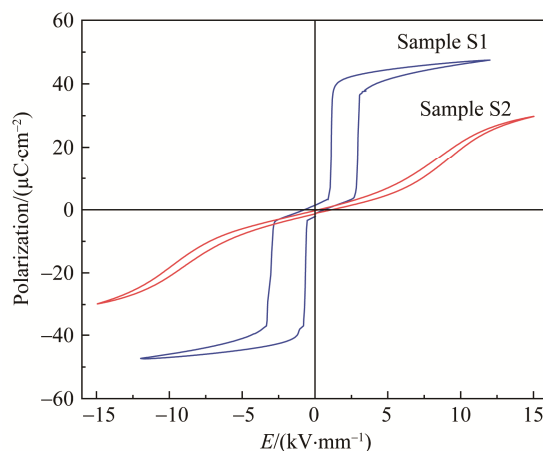
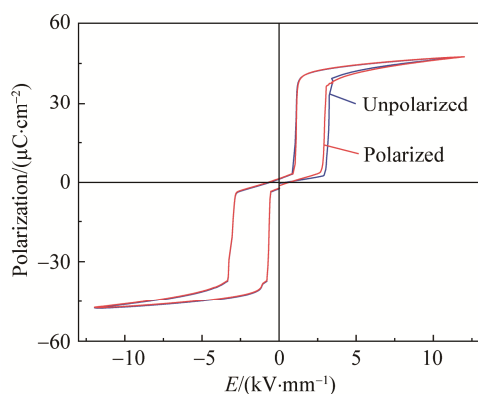


图 3 陶瓷样品电滞回线

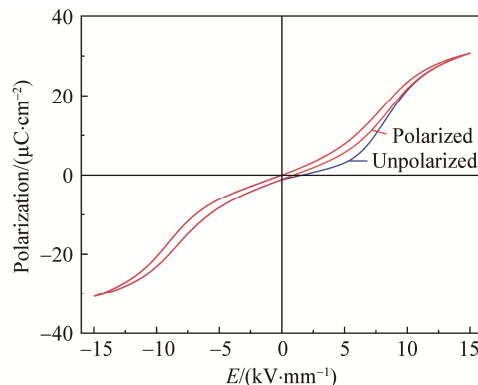
Fig. 3 Hysteresis loop of ceramic samples

2.2 预极化现象分析

对所制备新鲜样品测试未经预极化处理的电滞回线、极化电流曲线, 与经过极化处理后的电滞回线对比, 图 4 为未经极化与极化处理后陶瓷样品的



(a) Sample S1



(b) Sample S2

图 4 陶瓷样品未经极化与极化后电滞回线、极化电流曲线

Fig. 4 Hysteresis loop and polarization current of unpolarized and polarized samples

电滞回线、极化电流曲线。由图 4 可见, 未经极化处理的样品电滞回线的电滞相比经过极化的样品更为明显, 且极化电流峰值更大, 极化电流峰值对应电场, 即正向相变电场也更高, 表明未经预极化处理的新鲜样品所需转变电场高于经过极化处理的样品, 且经过预极化处理后, 反铁电陶瓷被极化(反铁电畴沿电场方向一致取向)^[8, 13]。

通过对比电滞回线形状“方直”与“细斜”的样品测试结果, 可以看出, 电滞回线“方直”的样品未极化与经过极化后的测试结果差异更大。为了定量描述这种差异, 定义了正向相变电场差与 ΔE_P 正向相变电场变化率 $\Delta E_P/E_{AFE-FE}^{Polarized}$:

$$\Delta E_P = E_{AFE-FE}^{Unpolarized} - E_{AFE-FE}^{Polarized} \quad (1)$$

其中: $E_{AFE-FE}^{Unpolarized}$ 表示未经极化下的正向相变电场; $E_{AFE-FE}^{Polarized}$ 表示经过极化后的样品正向相变电场。

计算可得样品未极化与经过极化后的正向相变电场差, 如表 3:

表 3 样品相变电场差与变化率
Table 3 Phase transition difference and rate

Sample	$\Delta E_P/(kV \cdot mm^{-1})$	$\Delta E_P/E_{AFE-FE}^{Polarized}/\%$
S1	0.30	10.1
S2	0.12	1.5

ΔE_P is difference of transition fields between unpolarized and polarized sample. $E_{AFE-FE}^{Polarized}$ is transition field of polarized sample.

由表 3 可知, 样品 S1 的 ΔE_P 为 0.3 kV/mm, 正向相变电场变化率达到 10.1%, 而样品 S2 的正向相变电场变化率在 2% 及以下, 表明电滞回线形状“方直”时, 反铁电陶瓷的 $E_{AFE-FE}^{Unpolarized}$ 与 $E_{AFE-FE}^{Polarized}$ 相差更大, 电滞回线形状“细斜”时, 这种差异越不明显, 即“方直”型陶瓷的相变电场受极化影响较强。

通过电滞回线可计算出样品的储能密度 W_{st} 、释放的能量密度 W_{re} 与能量转换效率 η :

$$W_{st} = \int_0^{P_{max}} E dP \quad (2)$$

$$W_{re} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP \quad (3)$$

$$\eta = \frac{W_{re}}{W_{st}} \times 100\% \quad (4)$$

其中: P_r 为剩余极化强度; P_{max} 为最大极化强度。

由于未极化与经过极化的反铁电陶瓷样品电滞回线具有一定差异, 其储能特性必然也会有所不同。通过式(2)~式(4)与测得电滞回线可计算得到反铁电陶瓷样品未极化与经过极化的储能特性, 并定义了转换效率差 $\Delta\eta$:

$$\Delta\eta = \eta_{Polarized} - \eta_{Unpolarized} \quad (5)$$

其中: $\eta_{Unpolarized}$ 为未极化时的能量转换效率; $\eta_{Polarized}$ 为经过极化后的能量转换效率。

表 4 为样品储能性能结果。由表 4 可知, 未极化与经过极化后反铁电陶瓷样品可释放能量密度 W_{re} 基本一致, 而储能密度 W_{st} 存在较大差异, 最大差异为 $0.16 J/cm^3$, 能量转换效率差最高达到 5.42%, 表明是否极化会对反铁电陶瓷的储能性能带来一定影响。且 S1 样品的储能密度以及能量转换效率较低, 不太适合用在对储能性能要求较高的场合, 而 S2 样品拥有较好的储能特性。

表 4 样品储能性能相关数据
Table 4 Energy storage performance

Sample	Unpolarized/Polarized	$W_{st}/(J \cdot cm^{-3})$	$W_{re}/(J \cdot cm^{-3})$	$\eta/\%$	$\Delta\eta/\%$
S1	Unpolarized	1.77	0.78	43.85	2.04
	Polarized	1.71	0.78	45.89	
S2	Unpolarized	2.66	2.27	85.39	5.42
	Polarized	2.50	2.27	90.81	

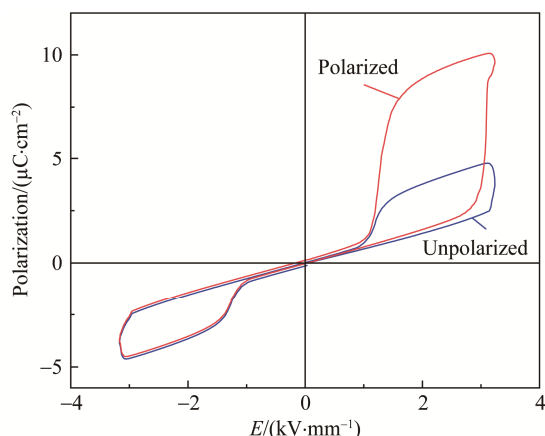
W_{st} is stored energy density. W_{re} is recoverable energy density. η is energy conversion efficiency. $\Delta\eta$ is difference of energy conversion efficiency between unpolarized and polarized samples.

由以上实验可以得到, 对于新鲜的反铁电陶瓷, 经过预极化处理会对其各方面性能造成一定影响: 未经极化的陶瓷样品电滞回线的滞后更显著, 正向转换电场也较高, 且这种现象与电滞回线形状也存在一定关系; 电滞回线形状的不同影响样品的储能特性, 因此, 是否极化会对反铁电陶瓷的实际应用造成一定影响。

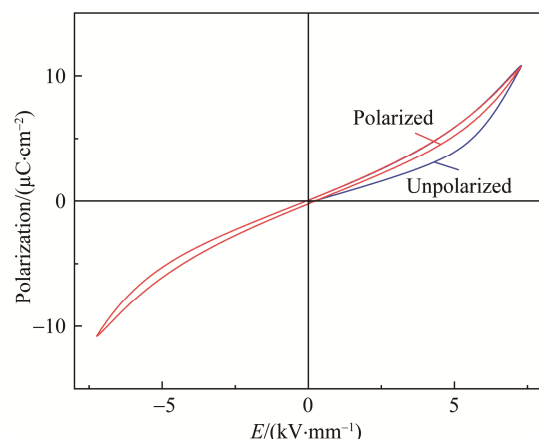
在实际应用中, 反铁电电容器要发挥出其相变带来的性能优势, 必然要工作在正向相变电场 E_{AFE-FE} 以上。同时, 为提升其可靠性, 降低相变带来的应变变量, 其工作电压不宜显著高于正向相变电场。因此, 其一般工作在略高于相变电场下。而上述研究结果表面新鲜样品的相变电场值较高, 若其工作电场(对应电容工作电压)以极化后样品的相变电场 E_{AFE-FE} 设定, 其未经极化的样品可能无法发生相变。因此, 出于对实际应用的考虑, 还测试了在临界转变电场附近的极化与未极化的反铁电陶瓷性能差异。

图 5 为 2 组反铁电陶瓷在临界相变电场附近的电滞回线, 由图 5 可见, 对于反铁电陶瓷样品 S1, 由于未经过极化处理的样品相变电场高于经过极化的样品, 所以在临界场附近, 未经过极化的样品未能完全发生相变, 而极化过的样品由于发生了反铁

电相至铁电相相变, 极化强度骤增, 明显高于未极化样品, 两者的极化强度差异达到 $5.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 未经极化样品的最大极化强度相比于经过极化样品的最大极化强度降低了 53%。由此可见, 在临界相变电场附近, 经过极化处理的样品可发生相变, 而未经过极化的样品不能完全、甚至不能相变; 而样品 S2 由于 $E_{\text{AFE-FE}}^{\text{Unpolarized}}$ 与 $E_{\text{AFE-FE}}^{\text{Polarized}}$ 相差不大, 所以在临界电场附近诱导的极化强度也差异不大。



(a) Sample S1



(b) Sample S2

图 5 相变电场附近反铁电陶瓷样品未经极化与极化后电滞回线

Fig. 5 Hysteresis loops of unpolarized and polarized samples near transition field

因此, 对于反铁电陶瓷介质的电容器, 若将工作电压设置在临界场附近, 而反铁电陶瓷又未经过极化(或已经退极化)^[18], 就会导致其性能衰减, 且其衰减程度与材料本身特性(如电滞回线形状)相关。

由表 5 可知, 由于 E 的减小, 临界场附近 2 组样品的电滞都有所减小^[19], 导致 W_{re} 与 W_{st} 都减少, 且未经极化的样品储能密度和可释放能量密度都远小于极化后的值。

表 5 临界场附近样品储能性能

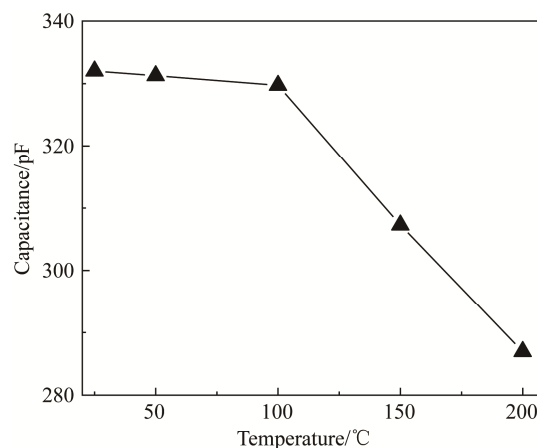
Table 5 Energy storage performance near transition field

Sample	Unpolarized/Polarized	$W_{\text{st}}/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})$	$W_{\text{re}}/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})$
S1	Unpolarized	0.81	0.46
	Polarized	2.58	1.30
S2	Unpolarized	0.55	0.47
	Polarized	0.50	0.46

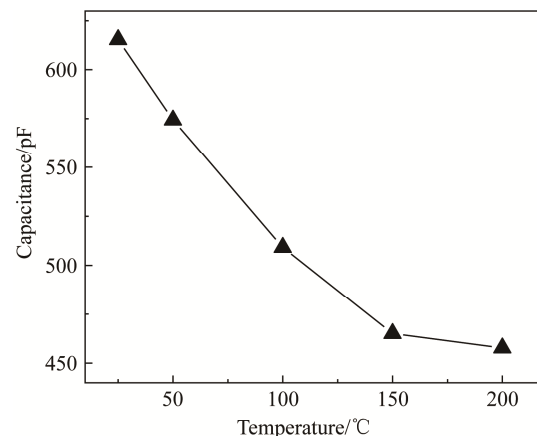
2.3 退极化现象分析

在实际应用中, 反铁电 MLCC 需要焊接至电路板, 必然会接触高温。为了高温是否会对其性能有一定的影响, 通过制备的样品, 研究反铁电陶瓷随温度的退极化现象, 设计如下实验:

将样品在 $15 \text{ kV}/\text{mm}$ 的单极性电场下进行极化, 分别在室温、50、100、150、200 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 10 min 后, 放置至常温后, 测试其电容值、损耗以及介电常数。每次极化所加电场方向相同, 且每次测试前需重新极化。图 6 为样品在不同温度退极化后电容



(a) Sample S1



(b) Sample S2

图 6 不同温度退极化后样品的电容变化曲线

Fig. 6 Capacitance of samples after depolarization at different temperatures

值变化结果。由图 6 可见, 随着退极化温度逐渐升高, 电容逐渐减小, 说明反铁电陶瓷的极化程度逐渐减弱在 200 °C 退极化后, 2 组样品的电容值相较于在室温下极化后的电容值分别减小了 13.5%、25.6%, 与新鲜样品的电容值进行对比, 发现各组样品的参数甚至降低至接近新鲜样品。表明在一定温度范围内, 若反铁电陶瓷制成电容在使用过程中或存储环境中温度升高, 其电容值会降低, 甚至接近新鲜样品, 即热处理会使反铁电材料向“新鲜”态恢复^[8], 恢复程度与热处理温度有关。

为研究各温度下样品的电容值变化, 定义电容随升温退极化的变化率 $\eta_{C,T}$ 并计算得到表 6:

$$\eta_{C,T} = \frac{C - C_0}{C_0} \quad (6)$$

其中: C 表示某温度退极化下的电容值; C_0 表示在室温极化后的电容值。

表 6 样品不同温度退极化后电容变化率

Table 6 Rate of capacitance after depolarization under different temperature

Temperature/°C	$\eta_{C,T}$ (S1)/%	$\eta_{C,T}$ (S2)/%
50	0.2	6.7
100	0.6	17.3
150	7.5	24.4
200	13.6	25.6

$\eta_{C,T}$ is rate of capacitance with depolarization by heating.

由表 6 可知, 样品的 $\eta_{C,T}$ 随着退极化温度的升高而增加, 在 200 °C 达到最大; 样品 S1 在 100 °C 内电容值随升温退极化减小的幅度较小, 而样品 S2 在 150 °C 内电容值均有更加明显的减小, 在 150 °C 至 200 °C 内变化较小, 说明若环境温度变化不超过 100 °C 时, 对样品 S1 的影响较小; 同时发现, 在每

一个温度点下, 升温退极化对样品 S1 的影响均小于对样品 S2 的影响, 说明这种升温退极化现象对于电滞回线较方直的陶瓷影响较小, 对电滞回线形状更加细斜的反铁电陶瓷影响更明显。

在反铁电电容的使用过程中, 若连续长时间使用, 电容的温度会升高, 这种温度的变化会对电容器的电容值、放电性能等造成一定的影响。为了研究这种升温过程对反铁电电容器的影响, 选取反铁电 MLCC, 通过充放电测试平台, 设计了一个升温退极化实验:

1) 将电容器在额定电压下进行充分极化(额定电压为 500 V);

2) 将电容置于温箱中, 分别加热至 50、75、100、125、150 °C, 保温 10 min;

3) 取出后, 待其降至室温, 测试其电容值, 并测试其在室温下不同电压下放电电流。图 8 为测试结果。由图 8 可见, 从 25 °C 至 150 °C 的升温过程中, 电容器的电容值有明显的减少, 在 150 °C 时减少了 9.2%, 在 100 °C 以内, 其电容值相对稳定, 随升温的退极化并不显著, 温度稳定性较好, 在不同电压下的放电电流峰值随温度的变化趋势与电容量的变化趋势相吻合。

为了更加直观的看出不同电压下升温退极化对放电性能的影响, 定义随温度变化的电流峰值变化率 $\Delta I_{\max, T}$:

$$\Delta I_{\max, T} = \left| \frac{I_{\max, T_0} - I_{\max, 25^\circ\text{C}}}{I_{\max, 25^\circ\text{C}}} \right| \quad (7)$$

其中: $\Delta I_{\max, T_0}$ 为某电压在 T_0 温度下的放电电流峰值; $I_{\max, 25^\circ\text{C}}$ 为某电压在 25 °C 下的放电电流峰值。

图 9 为反铁电 MLCC 不同温度退极化后电流峰值变化率随电压的变化曲线。

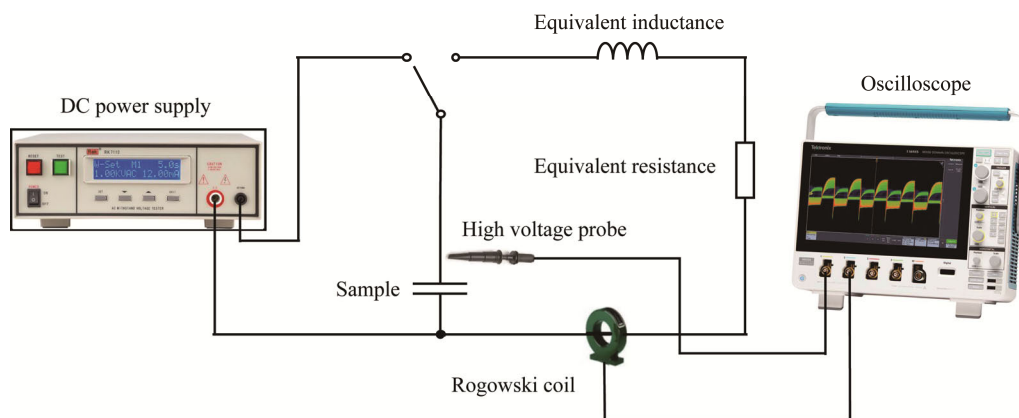


图 7 充放电测试平台框图

Fig. 7 Test platform of charge and discharge

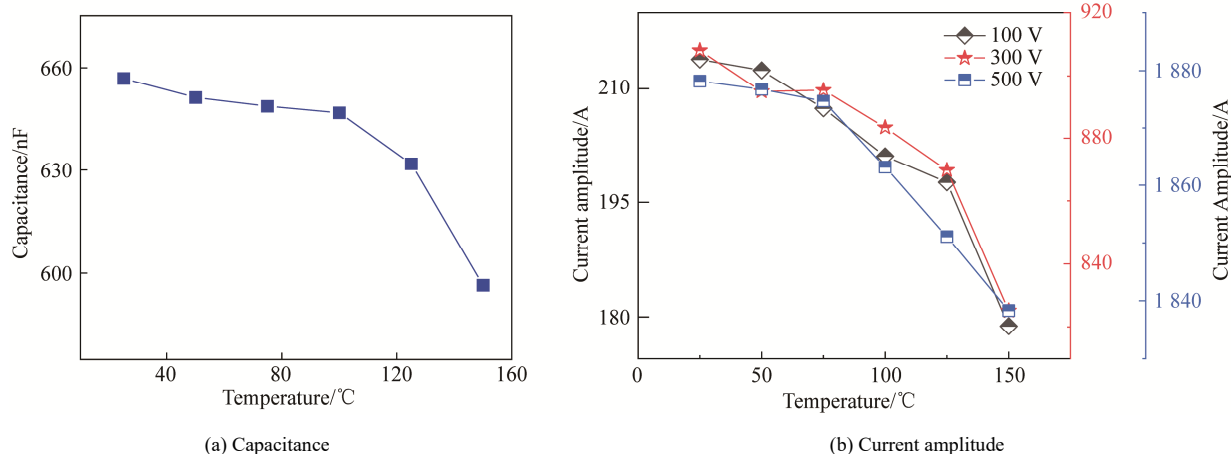
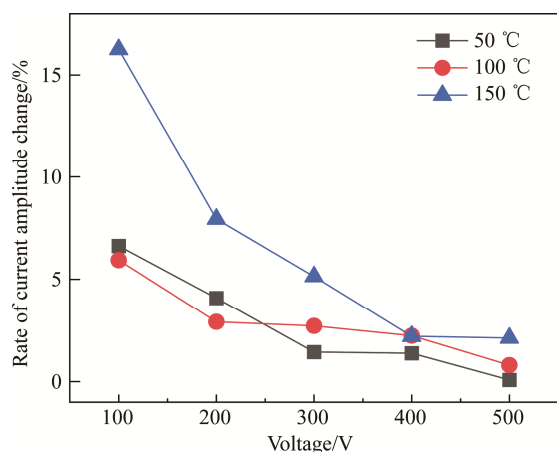


图 8 MLCC 在不同退极化温度下电容值与放电电流峰值

Fig. 8 Capacitance and current amplitude of MLCC after depolarization at different temperatures

图 9 MLCC 不同温度退极化后不同电压下放电电流峰值变化
Fig. 9 Current amplitude at different voltages after depolarization under different temperatures of MLCC

由图 9 可见，在低压下，温度退极化对电容的放电电流峰值的影响最大；且温度越高，这种影响越明显。以上实验结果说明，若电容器在运行过热升温，虽停止使用后温度会恢复，但这种温度的升高依然会对后续使用有一定的影响，尤其是当应用电压较低时；若想消除这种影响，需要在使用前重新进行充分极化。

2.4 极性现象分析

反铁电 MLCC 在出厂前会进行极化，该极化电压具有极性，因此相应的会标记电容器的极性，以明确其极化方向。为研究反铁电 MLCC 的极性特征，对样品首先施加 15 kV/mm 的单极性电场 E ，该方向记为正向，进行预极化处理，并测试电滞回线与极化电流曲线，得到每组样品的相变电场 $E_{\text{AFE-FE}}^+$ 与最大极化强度；对样品施加反向的等大电场 $-E$ 测

试，测试时不进行反向电场下的预极化，记录反向测试时的相变电场 $|E_{\text{AFE-FE}}^-|$ 与最大极化强度。为了表征电场方向不同下的相变电场差异与极化强度之差，定义了参数 ΔE ， $\Delta E = |E_{\text{AFE-FE}}^-| - E_{\text{AFE-FE}}^+$ 。

由表 7 可知，不同方向电场下，反铁电陶瓷的反铁电相至铁电相相变电场存在差异，样品 S1 的正反向相变电场差异率达到了 36%，而样品 S2 差异率不到 10%，样品 S1 的正反向相变电场差异率远远高于样品 S2，因此，可以看出样品 S1 受极性的影响较大。

为了进一步比较样品受极性效应的影响程度，进行了如下实验：

首先对新鲜样品进行单极性电场 E 下的预极化，然后分别对样品施加与其相变电场等大的正、反向电场，测试其电滞回线。

表 7 样品的相变电场之差
Table 7 Phase transition field difference

Sample	$E_{\text{AFE-FE}}^+ / (\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1})$	$ E_{\text{AFE-FE}}^- / (\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1})$	$\Delta E / (\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1})$
S1	2.97	4.03	1.06
S2	8.48	9.02	0.54

$E_{\text{AFE-FE}}^+$ is positive transition field. $|E_{\text{AFE-FE}}^-|$ is absolute value of negative transition field. ΔE is difference between $E_{\text{AFE-FE}}^+$ and $|E_{\text{AFE-FE}}^-|$.

图 10 为样品在不同方向临界场诱导下的电滞回线，由图 10 可见：在经过预极化处理后，分别施加与预极化方向相同、相反的电场时，样品 S1 由电场诱导的最大极化强度存在较大差异，由于极性的影响，反向电场下诱导的最大极化强度只有 $4.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，相比于正向电场诱导的最大极化强度，减少了 53%；而样品 S2 在正向与反向电场下诱导的极化强度无明显差异。

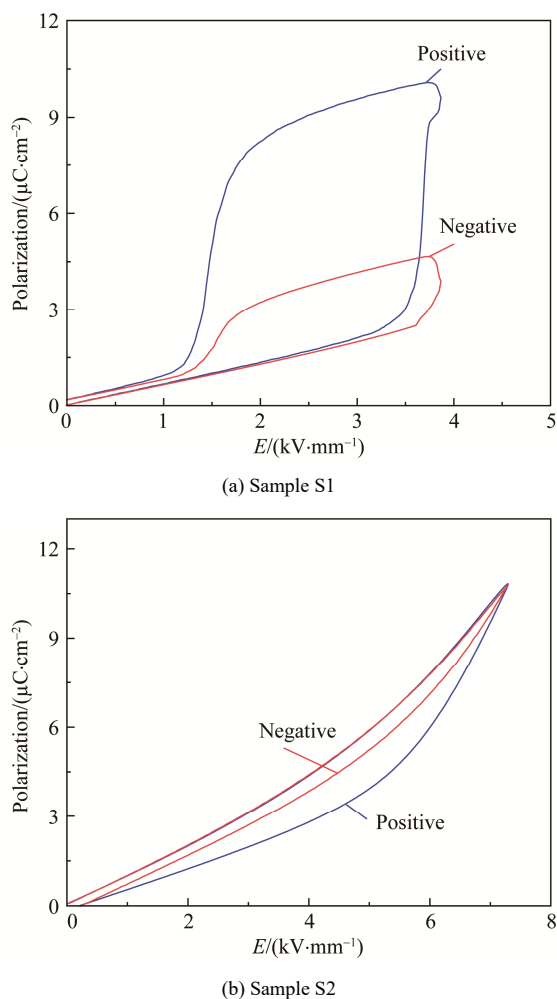


图 10 样品在正、反向临界场电场下的电滞回线
Fig. 10 Hysteresis loops of samples under positive and negative transition field

由以上实验可以得到,在经过一定方向电场预极化后,反铁电陶瓷在与极化同方向下诱导的反铁电相至铁电相所需电场低于与极化反方向下诱导的反铁电相至铁电相所需电场,即沿不同方向诱导的反铁电至铁电相场致相变需要克服的能量势垒不同,这种差异使得一定电场下极性不同的电场诱导出的极化强度也存在较大差异,这种不对称的电滞回线是由于反铁电畴优先向经过电场极化的方向取向所导致的,施加与极化电场等大、反向的电场不足以将所有优先取向的反铁电畴转化为铁电畴,因此,优先取向的反铁电畴具有一定的记忆效应,从而阻碍其进入相反取向的铁电畴^[20]。并且电滞回线越“方直”的反铁电陶瓷,受这种记忆效应的影响越严重,而电滞回线形状“细斜”的反铁电陶瓷,受极性现象的影响越小。受极性影响大的反铁电陶瓷若工作在与极化方向相反的电场下,其最大极化强度、储能密度等性能必然会收到较大影响,因此,这种

反铁电陶瓷不宜应用在一些对稳定性要求较高的场合。

为了表征反铁电电容器的极性现象以及极性对充放电性能的影响,选取反铁电 MLCC 设计了如下实验:

- 1) 将电容器在额定电压下进行充分极化(额定电压为 500 V);
- 2) 施加与极化电压方向相同的电压(正向电压),大小分别为额定电压的 20%、40%、60%、80%、100%,测试每个电压下电容的放电电流大小;
- 3) 对电容器施加与极化方向相反的电压(反向电压),大小与 2) 中相同,测试其放电电流大小。并且在每次放电测试前,都需要再次对电容器进行极化。

图 11 为电容在正反向的不同电压下放电电流曲线。由图 11 可见,不同方向的电压下的放电电流有较明显的差异。为了更清楚的表现出极性对不同电压下反铁电电容放电性能的影响,定义了与极性相关的电流峰值变化率 $\Delta I_{\max, p}$:

$$\Delta I_{\max, p} = \frac{I_{\max, \text{positive}} - I_{\max, \text{negative}}}{I_{\max, \text{positive}}} \quad (8)$$

其中: $I_{\max, \text{positive}}$ 为正向电压下电容的放电电流峰值; $I_{\max, \text{negative}}$ 为反向电压下电容的放电电流峰值。

图 12 为正向反向电压下反铁电 MLCC 的放电电流峰值与电流峰值变化率随电压变化曲线,由图 12 可见,电压为 100 V 时,正反向电压下的放电电流峰值差异为 3% 左右;电压为 300~400 V 时,由于极性影响,放电电流峰值减少了 6.5% 左右;电压为 500 V,即额定电压下,电流变化率为 2.5%。根据释放电荷量与放电电流关系,计算出在 300 V 下,反向电压下释放电荷量减小了 15% 左右,500 V 下为 4% 左右。

电流峰值变化率随着电压的增大先增大后减小,在 300~400 V 达到最大。并且,放电电流峰值在 300~400 V 有明显的突增,说明在相变电压附近,放电电流受极性的影响最为显著。

反铁电极化、极性特征对其实际应用具有较大的影响。虽然反铁电电容在实际应用中,一般采用的是具有细斜形电滞回线的材料,上述影响较低。但由于反铁电往往处于略高于 $E_{\text{AFE-FE}}$ 相变电场下,其退极化、极性等特征仍可能对其性能带来不利的影响。此外,由于许多应用场合要求具有极高的可靠性,反铁电 MLCC 性能的略微衰减,仍可能对整机系统的可靠性带来不利影响。实际应用中,反铁

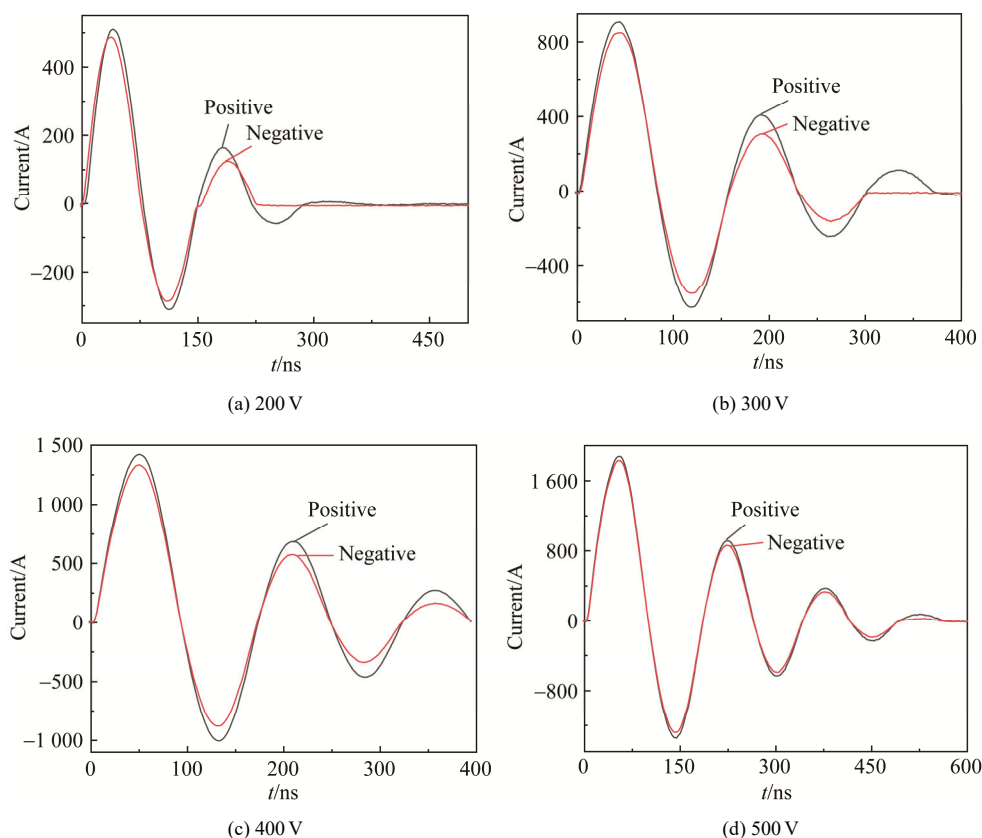


图 11 不同正反向电压下 MLCC 的放电电流曲线
Fig. 11 Discharge current of MLCC under positive and negative voltages

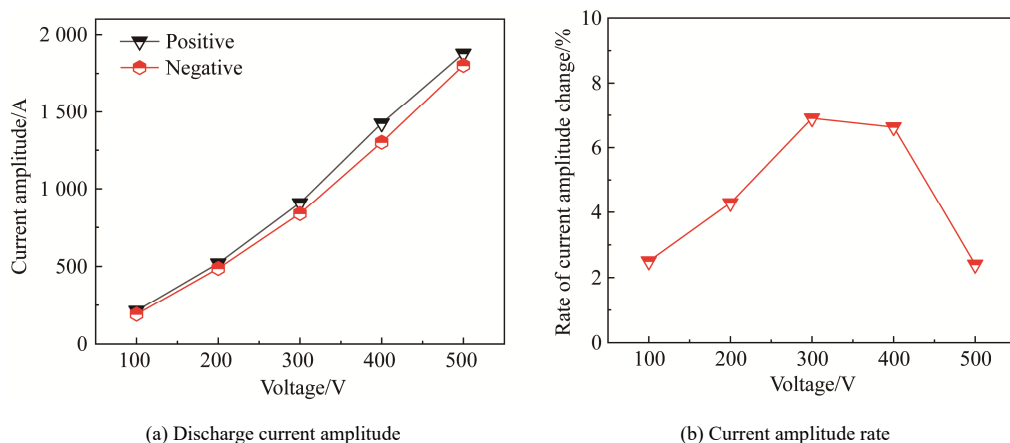


图 12 不同大小方向电压下 MLCC 放电电流峰值与变化率
Fig. 12 Discharge current amplitude and rate of MLCC under positive and negative voltages

电 MLCC 在经过焊接后必然会退极化, 若使用电场无法使其达到相变, 性能将会极大衰减。

3 结论

通过制备的电滞回线形状分别为“方直”和“细斜”的反铁电陶瓷样品与选取的反铁电 MLCC, 研究了反铁电体预极化、升温退极化以及极性现象, 并分析这些现象对反铁电陶瓷与反铁电电容器的影响。

1) 电滞回线形状方直的反铁电陶瓷在未经过极化与经过极化下的正向相变电场差异较为明显, 在使用中需要将工作场强设置在较高场强下(大于其相变电场), 或在使用前先经过一定电场下的极化处理; 而电滞回线形状较为细长的反铁电陶瓷在未经过极化与经过极化下的正向相变电场差异较为较小, 未经极化时在临界电场下诱导的最大极化强度与经过极化诱导出的最大极化强度相差较小, 因此,

具有更宽的工作场强选择范围。

2) 在一定的电场与温度范围内,反铁电陶瓷随着极化电场的增加,极化程度会增强;随着退极化温度的升高,极化程度会削弱,进而影响其电容值、脉冲放电电流峰值等。因此,反铁电陶瓷与电容在使用前,应尽量施加大于其相变电场的电压,进行充分的极化,以避免温度、时间等因素的影响。

3) 电滞回线形状不同的反铁电陶瓷受极性现象的影响程度不同,即一定电场下,电滞回线形状越“方直”的反铁电陶瓷,受极性现象的影响程度越明显。因此,在使用“方直”型反铁电陶瓷制成的器件时,若需要施加反向电场,需要将工作场强设置在较高处,或在反向下重新进行极化,以消除极性现象带来的影响。

参考文献:

- [1] XU R, XU Z, FENG Y J, et al. Evaluation of discharge energy density of antiferroelectric ceramics for pulse capacitors[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 109(3): 032903.
- [2] WANG X W, YANG F, YU K X, et al. PbZrO₃-based anti-ferroelectric thin films for high-performance energy storage: A review[J]. *Adv Mater Technol*, 2023, 8(10): 2202044.
- [3] LI W, WANG S, LIN C, et al. Enhanced energy-storage density in (Pb_{0.98}La_{0.02})(Zr_{0.45}Sn_{0.55}Hf_x)_{0.995}O₃ antiferroelectric ceramics[J]. Available at SSRN 4574972.
- [4] SUN H C, XU R, WANG X Z, et al. Energy storage properties of PLZST-based antiferroelectric ceramics with glass additives for low-temperature sintering[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(2): 2591–2599.
- [5] YANG J, GE G L, CHEN C K, et al. Field-induced strain engineering to optimize antiferroelectric ceramics in breakdown strength and energy storage performance[J]. *Acta Mater*, 2023, 257: 119186.
- [6] NING Y T, PU Y P, WU C H, et al. Enhanced capacitive energy storage and dielectric temperature stability of A-site disordered high-entropy perovskite oxides[J]. *J Mater Sci Technol*, 2023, 145: 66–73.
- [7] KITTEL C. Theory of antiferroelectric crystals[J]. *Phys Rev*, 1951, 82(5): 729–732.
- [8] PARK S E, PAN M J, MARKOWSKI K, et al. Electric field induced phase transition of antiferroelectric lead lanthanum zirconate titanate stannate ceramics[J]. *J Appl Phys*, 1997, 82(4): 1798–1803.
- [9] 张毅, 杜金梅, 袁万宗, 等. 高压电脉冲反铁电调节器的实验研究[J]. *西安交通大学学报*, 2003, 37(12): 1296–1298.
ZHANG Yi, DU Jinmei, YUAN Wanzong, et al. Experimental study of high-voltage electric pulse antiferroelectric regulator[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2003, 37(12): 1296–1298.
- [10] 徐然, 冯玉军, 魏晓勇, 等. PbLa(Zr,Sn,Ti)O₃ 反铁电陶瓷在脉冲电场下的极化与相变行为[J]. *物理学报*, 2020, 9(12): 192–200.
XU Ran, FENG Yujun, WEI Xiaoyong, et al. Polarization and phase transition behavior of PbLa(Zr,Sn,Ti)O₃ antiferroelectric ceramics under pulse electric field[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 9(12): 192–200.
- [11] BERLINCOURT D. Transducers using forced transitions between ferroelectric and antiferroelectric states[J]. *IEEE Trans Sonics Ultrason*, 1966, 13(4): 116–124.
- [12] PULVARI C F. Ferrielectricity[J]. *Phys Rev*, 1960, 120(5): 1670–1673.
- [13] LU T, STUDER A J, NOREN L, et al. Electric-field-induced AFE-FE transitions and associated strain/preferred orientation in antiferroelectric PLZST[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 23659.
- [14] CHEN X F, CAO F, ZHANG H L, et al. Dynamic hysteresis and scaling behavior of energy density in Pb_{0.99}Nb_{0.02}[(Zr_{0.60}Sn_{0.40})_{0.95}Ti_{0.05}]O₃ antiferroelectric bulk ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(4): 1163–1166.
- [15] PATEL S, NOVAK N. The pyroelectric energy harvesting and storage performance around the ferroelectric/antiferroelectric transition in PNZST[J]. *J Mater Sci*, 2021, 56(2): 1133–1146.
- [16] 张良莹, 姚熹. 电介质物理[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1991: 481.
ZHANG Liangying, YAO Xi. *Dielectric Physics*[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1991: 481.
- [17] HAO X H, ZHAI J W, KONG L B, et al. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials[J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 63: 1–57.
- [18] CIUCHI I V, CHUNG C C, FANCHER C M, et al. Field-induced antiferroelectric to ferroelectric transitions in (Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.90}Ti_{0.10})_{1-x/4}O₃ investigated by *in situ* X-ray diffraction[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(15): 4631–4636.
- [19] HUANG B Y, LU Z X, ZHANG Y, et al. Antiferroelectric polarization switching and dynamic scaling of energy storage: A Monte Carlo simulation[J]. *J Appl Phys*, 2016, 119(17): 174103.
- [20] LI J J, SU X P, LI J T, et al. Memory effect in antiferroelectrics: A systematic analysis on various electric hysteresis loops[J]. *Scr Mater*, 2021, 191: 143–148.

Polarization Effect of Antiferroelectric Energy Storage Ceramic and Capacitor

LI Yingxuan¹, QIAO Feng², ZHANG Ling², WANG Gang¹, WANG Xiaozhi¹, ZHU Qingshan³, XU Ran¹, XU Zhuo¹, FENG Yujun¹

(1. Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Chengdu Hongke Electronic Technology Co, Chengdu 610199, China; 3. The Fifth Electronics Research Institute of the Ministry of Industry and Information, Guangzhou 510642, China)

Extended Abstract

Introduction Antiferroelectric ceramic and multilayer ceramic capacitors have the advantages of high energy storage density, fast discharge speed, high discharge current, etc., which can improve the energy storage density of pulse power device and effectively

suppress ripple in power electronic system, *etc.* Unlike ferroelectrics, antiferroelectric materials adjacent to the lattice of dipoles reverse parallel, and therefore do not show a macroscopic spontaneous polarization phenomenon. In a certain external electric field, the dipoles redirect, the antiferroelectric phase converts to a ferroelectric phase, the polarization intensity increases abruptly after the withdrawal of the external electric field, and it returns to an antiferroelectric phase. This polarization/phase transition behavior can be characterized by the hysteresis loop. In the hysteresis loop, antiferroelectric material shows a double loop, and it is divided into two kinds, *i.e.*, “Square” and “Slant” according to the different shapes of the antiferroelectric hysteresis loop. The polarization effect of the antiferroelectric capacitor gives it the better energy storage characteristics and discharge performance, thus having an advantage in practical applications. General capacitors are polarized under a certain period of time and voltage in the factory. However, changes of external conditions (*i.e.*, temperature, voltage, time, *etc.*) can depolarize the antiferroelectric capacitor. Also, some antiferroelectric capacitors need to consider the effect of polarity. As a result, the practical application of antiferroelectric MLCCs is different from that of conventional Class I or Class II MLCCs. Therefore, in this paper, antiferroelectric ceramics with hysteresis loop shapes of “square” and “slant” were prepared by a conventional solid-phase reaction method to investigate the polarization effect of antiferroelectric ceramics and capacitors, and provide a guidance for the application of antiferroelectric MLCCs.

Methods For the preparation of the antiferroelectric ceramic, the raw materials were weighed according to the chemical formula. The excess Pb_3O_4 was used to compensate for lead loss in sintering. The weighed raw materials were mixed in a mass ratio of 1.0:1.0:1.5 and ground in anhydrous alcohol by grinding in a ball mill with zirconium balls at 300 rpm for 20 h. After ball-milling, the slurry was pre-fired at 850 °C for 3 h. The film was formed, and heated at 1 280 °C for 2 h. The samples were prepared after polished with sandpaper to a certain thickness (less than or equal to 0.1 mm) and sputtered with gold electrodes. The micro-morphology of the samples was measured by a model JSM-6390A scanning electron microscope (SEM, JOEL Co., Japan). The crystalline phase composition was determined by a model D/Max-2400 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku Co., Japan), using Cu K_α rays, with a scanning range of 20°–70°. The hysteresis loops and polarization current curves of the samples were examined by a model TF Analyzer 2000 ferroelectric test system (aix-ACCT Co., Germany). The basic principle of the test was based on the Sawyer-Tower circuit. The test frequency was 1 Hz, and the voltage waveform was a triangular wave. The pulse discharge test used a self-built platform.

Results and discussion From the SEM images of the samples, the grains are uniform and have a good densification. From the XRD patterns of the samples, the prepared samples have a quadrilateral phase structure. The prepared samples have a typical double hysteresis loop, and the shapes of hysteresis loops for sample S1 and S2 are “square” and “slant”. The hysteresis loops of the samples after and before polarization indicate that for the unpolarized ceramic sample, the transition field is higher, the stored energy density and energy conversion efficiency are lower. This phenomenon is also related to the shape of the hysteresis loops, so the polarization has a certain impact on the practical application of antiferroelectric ceramics. The electric hysteresis loop nearby transition field shows that for capacitors with antiferroelectric ceramic dielectrics, the antiferroelectric capacitor is unpolarized (or is depolarized) if the operating voltage is set nearby the transition field, thus leading to a weakening of its performance. To analyze whether high temperature should have an effect on the degree of polarization of antiferroelectric ceramics, the capacitances of the antiferroelectric ceramics are tested after depolarization at different temperatures, and the pulse discharge currents of the antiferroelectric MLCCs after depolarization at different temperatures are tested. The results show that if the antiferroelectric capacitor is overheated and warmed up, and although the temperature is recovered after using, the temperature still has a certain effect on the performance of antiferroelectric capacitor, especially at a lower applied voltage. To study the effect of polarity on the antiferroelectric material, the hysteresis loops of antiferroelectric ceramics in positive and negative electric fields were tested, and the pulse discharge of antiferroelectric MLCCs in different polarity electric fields was tested. The results show that the antiferroelectric domains are preferentially oriented, and the antiferroelectric domains have a memory effect after a certain direction of the electric field polarization, preventing its entry into the opposite direction of the ferroelectric domains. And this effect is more serious on the antiferroelectric ceramics with a “square” hysteresis loop.

Conclusions The antiferroelectric polarization and polarity characteristics had dominant effects on their applications. Those effects above were lower although antiferroelectric capacitors were generally made of materials with “slant” hysteresis loops. However, since antiferroelectric materials were in an electric field that was slightly higher than the $E_{\text{AFE-FE}}$ phase transition field, their depolarization and polarity characteristics still affected their performance. In addition, a slight attenuation of the antiferroelectric MLCCs performance still adversely affected the reliability of the whole system since some applications required an extremely high reliability. In practice, antiferroelectric MLCCs were bound to depolarize after soldering, and their performance could be greatly degraded if the applied electric field was lower than the transition field.

Keywords antiferroelectric ceramics; multilayer ceramic capacitor; polarization; energy storage density