

# PZT 和 PT 陶瓷的热释电效应与晶格参数的关系

孙大志 翟翠凤 金绮华 姚春华 李晓辉 林盛卫  
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

测量了锆钛酸铅 (PZT) 和钛酸铅 (PT) 陶瓷材料的热释电效应, 利用 X 射线衍射测量了陶瓷材料在不同温度下晶格结构变化, 研究了 PZT 和 PT 陶瓷材料的热释电效应与晶格参数之间的相互关系, 实验表明, 陶瓷材料的热释电系数的大小与晶格参数随温度变化的情形有关,  $c$  轴与  $c/a$  比随温度变化大的材料, 其热释电系数较高。

关键词 PT, PZT, 热释电, X-ray 衍射

## 1 引言

热释电效应是晶体的一种物理效应, 最早是由 D. Brewster 在 1824 年观察到的, 晶体受热温度升高, 由于温度的变化  $\Delta T$ , 而导致自发极化的变化  $\Delta P_s$ , 在温度均匀变化的情况, 两者的关系可用下式表示:

$$\Delta P_s = p \cdot \Delta T \quad (1)$$

式中  $p$  为热释电系数. 并不是所有结构的材料都具有这种热释电效应, 在 32 个晶体点群中, 属于 10 个极性点群的晶体才具有热释电效应. 自发极化随温度发生变化是热释电效应的来源, 自发极化的大小与晶体结构有着密切的联系, 具有结构各向异性的晶体才可能具有自发极化. 对于晶格结构各向同性的材料, 随着温度的升高, 体积受热膨胀, 各个方向的晶轴的伸长是一致的. 在晶格结构各向异性的铁电材料中, 随着温度的升高, 各个晶轴的伸长是不同的, 甚至可能缩短, 有着向对称性高的方向衍化的趋势, 结构上各向异性的逐渐减小, 导致自发极化逐渐减小, 因此产生热释电效应. 热释电效应的大小与晶格结构随温度的变化密切相关.

PT 材料是具有高居里温度的钙钛矿型铁电体, 对其晶格参数和各种离子在室温时发生的偏离原型结构的平衡位置的位移已经进行了测试和研究<sup>[1,2]</sup>PT 陶瓷的热释电系数大, 介电常数小, 是一种性能优越的热释电材料, 以这种材料制作的红外探测器, 不用附加致冷器, 可在接近室温情况下使用, 效率比热敏电阻高十倍. PZT 的铁电性是 50 年代发现的, 随后对其结构和压电性能开展了广泛的研究<sup>[3~5]</sup>, 开发了诸多应用, 同时, 它也是一种具有较佳性能的热释电材料, 并具有易于烧结的优点. 添加改性和取代改性对于改善材料的烧结性能和使用性能都有着十分重要的作用<sup>[6~13]</sup>.

本文测量了改性的 PZT 和 PT 陶瓷材料在不同温度下的晶格参数的相对变化, 采用电荷积分法测量了它们的热释电系数, 实验结果显示, PT 陶瓷材料的晶轴  $c$  缩短的程度比 PZT 材料的大,  $c/a$  的变化也是 PT 材料的较大, 相应的 PT 材料的热释电系数较高, PZT 材料的热释电系数较低, PT 和 PZT 陶瓷材料中, 在不同的温度区域, 晶格参数的变化是

\* 1996 年 9 月 19 日收到初稿, 12 月 4 日收到修改稿  
国家自然科学基金资助项目 (69377007)

不同的, 相对应的热释电系数也不同, 晶格结构较大的变化对应着较高的热释电系数. 遵循这样的规律, 通过掺杂和改性制备晶格结构随温度发生较大变化的陶瓷材料, 可望得到具有较高的热释电系数.

## 2 实验

采用常规陶瓷材料制备工艺制备了经改性的 PZT 和 PT 样品, PZT 材料的主要成分为  $\text{Pb}(\text{Zr}_{40}\text{Ti}_{60})\text{O}_3 + 1\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ , PZT 样品的烧结条件为  $1340^\circ\text{C}$ , 保温 1.5h, 样品加工成直径为 14.7mm、厚度为 1 mm 的小圆片, 在  $120^\circ\text{C}$  的硅油中以  $3\text{kV}/\text{mm}$  的电场强度极化 10min, PT 样品的烧结条件为  $1300^\circ\text{C}$ , 保温 1.5h, 样品加工成直径为 10 mm、厚度为 1 mm 的小圆片, 极化条件与 PZT 材料相同. 利用电荷积分法分别测量了这两种铁电材料的热释电效应.

将烧结好的样品研磨成粉末, 分别在  $25^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$  进行了 X 射线粉末衍射实验.

## 3 结果与讨论

以电荷积分法测量了 PZT 和 PT 陶瓷材料的热释电输出, 以此计算了它们的热释电系数, 如图 1 所示. 在不同温度下 PT 和 PZT 粉末的 X 射线衍射图形分别如图 2~5 所示,  $2\theta$  角与  $d_{hkl}$  值列于表 1 与表 2.

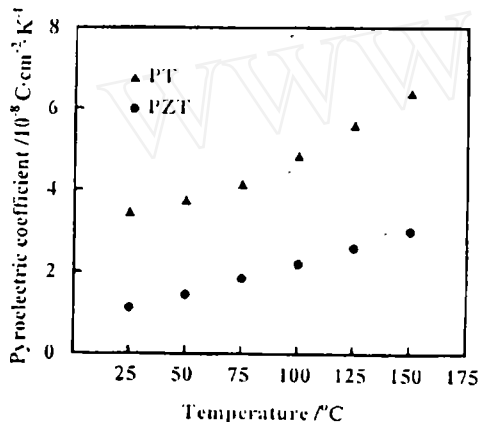


图 1 PT( $\phi=10\text{mm}$ ) 和 PZT( $\phi=14.7\text{mm}$ ) 陶瓷材料的热释电系数

Fig.1 Pyroelectric coefficients of

PT( $\phi=10\text{mm}$ ) and PZT( $\phi=14.7\text{mm}$ ) ceramics

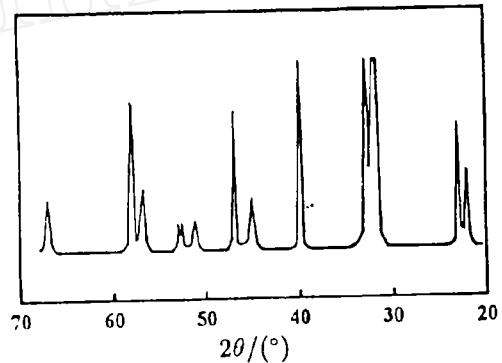


图 2 室温 ( $25^\circ\text{C}$ )PT 陶瓷材料的 X 射线 (Cu  $\text{K}\alpha$ ) 衍射图

Fig.2 XRD Spectra(Cu  $\text{K}\alpha$ ) of PT ceramics at room temperature( $25^\circ\text{C}$ )

经过对图 2、3 的 X 射线衍射图形的分析, PT 材料在室温至  $150^\circ\text{C}$  的范围内属于四方晶系, 密勒指数 (002) 的  $2\theta$  角在  $45^\circ$  附近, 随温度升高, 该衍射峰逐渐向高角度偏移, 密勒指数 (200) 的  $2\theta$  角在  $46^\circ$  附近的衍射峰逐渐向低角度偏移, 根据 Bragg 衍射公式

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (2)$$

衍射角度增加, 对应的面间距减小; 衍射角度减小, 则对应的面间距增加, 由此可见, 随温度升高, PT 材料的  $c$  轴缩短,  $a$  轴伸长,  $c/a$  比减小, 而自发极化是沿着  $c$  轴的方向,  $c$  轴缩短, 以及晶格结构各向异性的减小导致自发极化减小, 在宏观上呈现出热释电效应. 进一

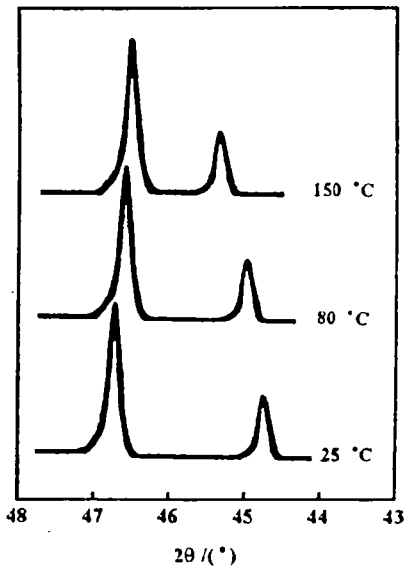


图 3 不同温度下 PT 陶瓷材料的 X 射线 (Cu K $\alpha$ ) 衍射图

Fig.3 XRD Spectra(Cu K $\alpha$ ) of PT ceramics at different temperature

步的观察可以发现,在不同的温度范围,如 25~80 °C 与 80~150 °C 相比较,前一温度段内的  $c$  轴以及  $c/a$  的变化较小,后一温度段的较大,由热释电测量可知,在 25~80 °C 温度区域的电荷积分曲线的斜率较小,即热释电系数较低,80~150 °C 温度区域的电荷积分曲线的斜率较大,热释电系数较高,显然,  $c$  轴和  $c/a$  比的相对变化对热释电系数的大小起着十分重要的作用。

对于 PZT 陶瓷材料,图 4 显示的 X 射线衍射结果表明:其结构属于四方晶系,由图 5 可见,与 PT 材料相似,随温度升高,  $c$  轴缩短,  $a$  轴伸长,  $c/a$  比减小,在 25~80 °C 范围内的晶格结构的变化小于在 80~150 °C 温度范围内的变化,相应的热释电系数在后一温度段中的较高。由此可见,随温度升高,  $c$  轴缩短的幅度,  $c/a$  比变化的大决定了热释电系数的大小。

从 PT 材料和 PZT 材料之间的比较亦可以发现,PT 材料的  $c$  轴和  $c/a$  值随温度的变化比 PZT 的要大,其热释电系数较高,这一现象说明,铁电陶瓷材料的晶格结构随温度变化的大小决定了热释电效应的大小。

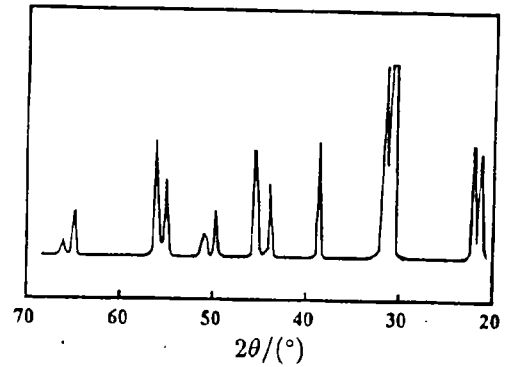


图 4 室温 (25 °C) PZT 陶瓷材料的 X 射线衍射图

Fig.4 XRD Spectra(Cu K $\alpha$ ) of PZT ceramics at room temperature(25 °C)

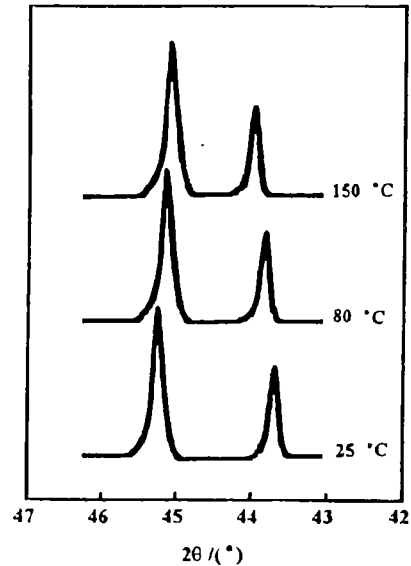


图 5 不同温度下 PZT 陶瓷材料的 X 射线衍射图

Fig.5 XRD Spectra(Cu K $\alpha$ ) of PZT ceramics at different temperature

表 1 PT 陶瓷的在不同温度下的  $2\theta$  和相对的  $d_{hkl}$  值

Table 1 The magnitude of  $2\theta$  and  $d_{hkl}$  of PT ceramics at different temperatures

Temperature/(°C)	$2\theta_{002}/(^{\circ})$	$d_{002}/d_{002(25^{\circ}\text{C})}$	$2\theta_{200}/(^{\circ})$	$d_{200}/d_{200(25^{\circ}\text{C})}$
25	44.85	1	46.75	1
80	45.00	0.99683	46.65	1.00203
150	45.40	0.98850	46.55	1.00406

表 2 PZT 陶瓷的在不同温度下的  $2\theta$  和相应的  $d_{hkl}$  值

Table 2 The magnitude of  $2\theta$  and  $d_{hkl}$  of PZT ceramics at different temperatures

Temperature/°C	$2\theta_{002}/(^{\circ})$	$d_{002}/d_{002(25^{\circ}\text{C})}$	$2\theta_{200}/(^{\circ})$	$d_{200}/d_{200(25^{\circ}\text{C})}$
25	43.75	1	45.30	1
80	43.85	0.99782	45.25	1.00104
150	44.00	0.99459	45.20	1.00209

4 结论

在不同温度下的 X 射线衍射与热释电测量结果表明：在 PZT 和 PT 陶瓷材料中，随温度升高， $c$  轴缩短， $a$  轴伸长， $c/a$  比减小，在同种材料中，在不同的温度段晶轴的变化程度是有差异的，在晶格结构变化大的温度范围内热释电系数较高，反之则较低。将 PT 材料与 PZT 材料相比较，PT 陶瓷的  $c$  轴和  $a$  轴随温度变化较大，热释电系数也较高。由此可见，钛酸铅和锆钛酸铅铁电陶瓷的自发极化由晶格结构决定，沿  $c$  轴方向的自发极化随  $c$  轴的缩短和各向异性的减小而减小，晶轴随温度变化较大时，具有较高的热释电系数，这一规律为研制探索具有高热释电系数的陶瓷材料提供了依据。

参 考 文 献

1 Shirane G, Hoshino S. *J. Phys. Soc. Japan*, 1951, 6: 265.  
2 Shirane G, Pepinsky R, Frazer B C. *Acta Cryst.*, 1956, 9: 131.  
3 Shirane G, Suzuki K, Takeka A. *J. Phys. Soc. Japan*, 1952, 7: 12.  
4 Jaffe B, Roth R S, Marzullo S. *J. Appl. Phys.*, 1954, 25: 809.  
5 Jaffe B, Roth R S, Marzullo S. *J. Res. Nat. Bur. Stds.*, 1955, 55: 239.  
6 Ueda I. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1972, 11: 450.  
7 Kulcsar F. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1959, 42: 49.  
8 Kulcsar F. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1959, 42: 343.  
9 Kulcsar F. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1965, 48: 54.  
10 Atkin R B, et al., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1971, 54: 113.  
11 Banno H, Tsunooka T. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1967, 6: 954.  
12 Gerson R. *J. Appl. Phys.*, 1960, 31: 188.  
13 Gerson R, Jaffe H. *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, 24: 979.

## Relationship Between the Pyroelectric Effect in PT, PZT Ceramics and Their Structural Parameters

SUN Dazhi QU Cuifeng JIN Qihua YAO Cunhua LI Xiaohui LIN Shenwei

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

### Abstract

The pyroelectric effect in PZT and PT ceramics was measured. The structural change of the two materials with temperature was investigated by XRD method. The relationship between structure and pyroelectric effect was discussed. The experimental results exhibited that the pyroelectric effect is dependent on the change of cell parameters with temperature. The larger the change of axis  $c$  and  $c/a$ , the larger the pyroelectric coefficient.

**Key words** PT, PZT, pyroelectricity, XRD

www.cnki.net