

文章编号: 1000-324X(2003)02-0320-05

## PZT95/5 铁电陶瓷的掺杂改性研究

杜 辉, 孙大志, 钟 妮, 瞿翠凤, 姚春华, 金绮华, 林盛卫  
(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 采用固相烧结法制备锆钛酸铅 95/5(PZT95/5) 材料, 以“相同化合价, 不同原子半径; 相近原子半径, 不同化合价”的原则, 选择了碱金属族、碱土金属族元素的碳酸盐以及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  等作为掺杂物分别对其进行掺杂改性. 研究了掺杂对材料介电性能、极化性能和低温-高温铁电相的相变温度的影响. 发现受主掺杂使得材料的介电常数降低, 施主掺杂使得材料的介电常数提高; 剩余极化随着掺杂离子的化合价增大而增大; 制备得到了低温-高温铁电相相变在  $15^\circ\text{C}$  的铁电材料, 在实际应用上有重要意义.

**关 键 词:** PZT95/5;  $F_{\text{RL}}-F_{\text{RH}}$ ; 热释电; 铁电陶瓷; 介电性能

**中图分类号:** TM534 **文献标识码:** A

## 1 引言

PZT95/5 铁电陶瓷是锆钛酸铅系统中锆钛比在 95/5 附近的陶瓷的通称. 1962 年 Barnett<sup>[1]</sup> 首先发现了 PZT95/5 陶瓷中的  $F_{\text{RL}}-F_{\text{RH}}$  相变.  $F_{\text{RL}}$  和  $F_{\text{RH}}$  相是指 PZT 陶瓷的铁电低温菱方相和高温菱方相, 它们在空间群中的结构分别表示为  $R3c$  和  $R3m$ . 以后, Michel<sup>[2]</sup>、Glazer<sup>[3,4]</sup>、Ito<sup>[5]</sup>、Jirak<sup>[6]</sup>、Noheda<sup>[7]</sup>、Wang<sup>[8]</sup>、Dai<sup>[9]</sup> 等人对 PZT95/5 及其附近相区的材料所具有的  $F_{\text{RL}}-F_{\text{RH}}$  相变进行了宏观性质、微观结构、相变机理和应用的研究. 在研究中发现  $F_{\text{RH}}$  是一个完整的菱方结构, 而  $F_{\text{RL}}$  则是相对于  $F_{\text{RH}}$  发生了两个相邻的氧八面体绕着  $[111]$  方向的扭转. Sun 等首先观察到了 PZT95/5 铁电薄膜中的  $F_{\text{RL}}-F_{\text{RH}}$  相变现象<sup>[10]</sup>.

$F_{\text{RL}}-F_{\text{RH}}$  相变具有相变温度低, 相变时介电常数变化比较小, 不容易退极化, 相变时具有高的热释电系数等特点<sup>[11,12]</sup>, 因此, 该类材料可以用于火警和盗警的红外探测, 并且在热电换能领域也具有应用前景.

PZT95/5 铁电陶瓷  $F_{\text{RL}}-F_{\text{RH}}$  相变由于是一级相变<sup>[13,14]</sup>, 存在热滞现象, 相变温度范围窄, 只有  $2\sim 3^\circ\text{C}$ , 限制了其在红外探测方面的应用. Sun<sup>[15]</sup> 等采用具有不同相变温度的组分制备混合的或者梯度的相变陶瓷, 达到了拓宽材料相变温度, 消除热滞的目的, 使得材料在  $30\sim 40^\circ\text{C}$  温度范围内具有较高的热释电电流, 材料的应用温度范围得到拓宽; 并且建立了单组分与梯度复合后的热释电电流之间的数学关系模型<sup>[12,15]</sup>. 但是目前能够拓宽的温度最低点依然在  $30^\circ\text{C}$  以上, 如果能够找到相变温度更低的材料, 用这种材料和较高相变温度的材料进行梯度复合, 就可以把使用温度进一步地向低温区拓展, 给实际应用带来极大的便利.

收稿日期: 2002-01-19, 收到修改稿日期: 2002-01-23

基金项目: 国家自然科学基金 (50172055); 上海市科技发展基金 (015261048)

作者简介: 杜 辉 (1977-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 孙大志. E-mail: dazhisun18@hotmail.com

衡量热释电材料性能的参数之一是热释电优值  $F_v = \Delta p / (\epsilon_r \text{tg} \delta)^{1/2}$ , 其中  $\Delta p$  为热释电系数,  $\epsilon_r$  为相对介电常数,  $\text{tg} \delta$  为介电损耗. 为了提高材料热释电优值, 材料要有较高的热释电系数, 低的损耗, 适当的介电常数. 对于 PZT 体系的铁电材料, 其在准同型相界 ( $\text{Zr}/\text{Ti}=53/47$ ) 附近的掺杂对于介电常数、介电损耗、极化性能等的影响已经有比较系统的研究和总结<sup>[16,17]</sup>. 对于 PZT95/5 材料, 由于其相变类型、相变机理、微观结构存在差异, 为了达到有目的的控制其物理性能, 对该系统进行深入系统的掺杂研究就十分必要.

## 2 实验

根据相同化合价, 不同离子半径的原则, 选择了碱金属中的  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和相同化合价的  $\text{Ag}^+$  进行掺杂,  $R_{\text{Li}^+} < R_{\text{Na}^+} < R_{\text{Ag}^+} < R_{\text{K}^+}$ ,  $R$  为离子半径. 同时选择了碱土金属离子  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  掺杂, 其中  $R_{\text{Mg}^{2+}} < R_{\text{Ca}^{2+}} < R_{\text{Sr}^{2+}} < R_{\text{Ba}^{2+}}$ . 碱金属离子和碱土金属离子都以碳酸盐的形式引入,  $\text{Ag}^+$  以氧化物的形式引入. 根据相近离子半径, 不同化合价的原则选择了  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{W}^{6+}$  离子掺杂, 都以氧化物的形式引入. 掺杂物的掺杂量都为 1mol%, 即  $1\text{molPbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3 + 1\text{mol}\%M^{x+}$  ( $M^x$  为掺杂离子,  $x$  为化合价.) 样品采用固相烧结工艺制备, 合成温度为  $850^\circ\text{C}$ , 保温 2h, 烧结温度  $1310 \sim 1350^\circ\text{C}$ , 保温 1.5h. 加工成  $\phi 14.5\text{mm} \times 1\text{mm}$  的薄片, 被银电极.

利用 4192A-LF 阻抗测量仪测量样品的电容和介电损耗, 测试频率为 1kHz, 计算出介电常数. 用 Sawyer-Tower 线路测电滞回线, 计算材料矫顽场和剩余极化. 利用电流法测得材料的热释电电流与温度的关系, 测量时保持样品面积相同, 升温速率不变.

## 3 结果和讨论

### 3.1 掺杂对介电性能的影响

从图 1 介电常数和掺杂的 +1 价离子半径之间的关系中可以看出, 掺杂 PZT95/5 陶瓷的介电常数随着掺杂离子半径的增大有减小的趋势.

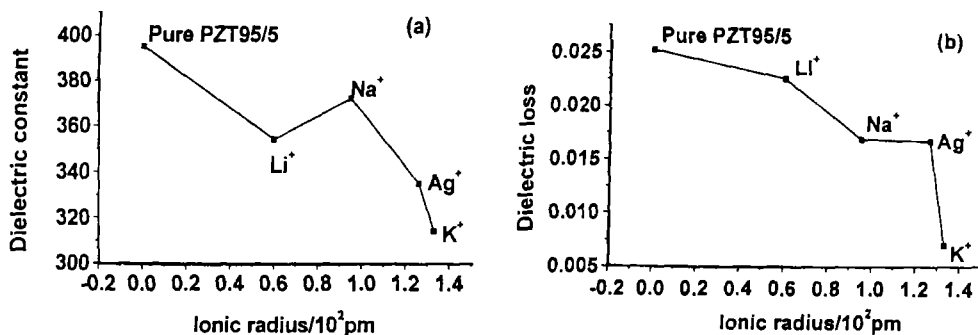
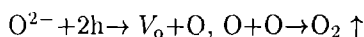


图 1 介电常数 (a)、损耗 (b) 和掺杂的 +1 价离子半径之间的关系

Fig. 1 Dielectric constant (a) and loss (b) versus ionic radius of +1-valence oxide additives

碱金属一价离子是置换 PZT 陶瓷中  $\text{Pb}^{2+}$  的位置, 属于受主型掺杂, 低价离子取代高价离子, 晶格中就少了正价. 为了达到正负电价平衡就要减少等量的负价, 需要减少负离子, 产生了  $\text{O}^{2-}$  缺位. 当低价离子进入晶格后使整个晶格增加了电子空穴<sup>[16,17]</sup>, 即:



由于氧缺位的增加,不但会引起晶胞的收缩,而且根据质量作用定律,在一定的温度下,系统的正、负离子缺位浓度乘积应为常数,  $\text{Pb}^{2+}$  缺位浓度就会相应减小. 这就使得电畴运动变难,不易沿外电场方向取向,而出现介电常数和介电损耗减小.

在一价离子掺杂的材料中,随着掺杂氧化物离子半径增大,介电常数减小,是因为随着离子半径的增大,材料中出现离子之间距离较大的偶极子,这种偶极子随着外电场转动比较困难,所以介电常数减小,因而随着离子半径越来越大,偶极矩增大,偶极子转动越来越困难,介电常数递减.

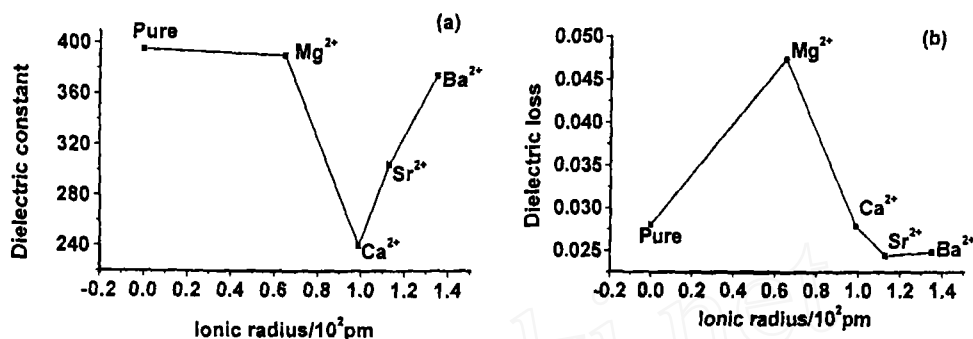


图 2 介电常数 (a)、损耗 (b) 和 +2 价掺杂离子半径之间的关系

Fig. 2 Dielectric constant (a) and loss (b) versus the ionic radius of +2-valence additives

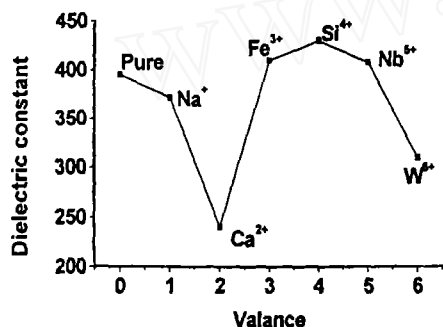


图 3 掺杂阳离子的价态和介电常数的关系

Fig. 3 Relation between dielectric constant and cationic valences of additives

图 3 给出了相近离子半径,不同化合价的氧化物掺杂与介电常数的关系,从中看出一价、二价离子的引入会使 PZT95/5 陶瓷的介电常数下降,而  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$  等的引入则使得介电常数增大,主要是后者使得材料中的  $\text{Pb}^{2+}$  缺位增加,电畴容易移动,介电常数和介电损耗都有所增加.  $\text{WO}_3$  的引入使材料的介电常数下降,介电损耗却比较大,其中存在 W 离子的化合价变化情况,比较复杂.

### 3.2 掺杂对剩余极化强度 $P_r$ 和矫顽场 $E_c$ 的影响

从表 1 给出的金属氧化物掺杂与矫顽场强  $E_c$  和剩余极化  $P_r$  之间的关系中可以看出,  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  都使得材料的矫顽场强增大,体现出“硬性”添加物的特征,而  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{W}^{6+}$  则体现“软性”,这与其它相区 PZT 铁电材料的掺杂效果是一致的,可以分别用氧空位和  $\text{Pb}^{2+}$  缺位的理论来解释. 而作为低价元素的  $\text{K}^+$  却表现出了独特的使矫顽场强降低的特性,有待进一步研究.

从图 2 碱土金属掺杂以后介电常数和介电损耗的变化情况可知,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  掺杂,均使得材料的介电常数降低,并且随着掺杂离子半径的减小而减小. 这是由于碱土金属离子的掺杂,离子半径小的趋向于取代  $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  位,就会产生  $\text{O}^{2-}$  空位,介电常数和损耗减小. 随着掺杂阳离子增大,半径越来越和  $\text{Pb}^{2+}$  离子接近,就趋向于取代  $\text{Pb}^{2+}$ ,由于是等价置换,介电常数和纯的 PZT 比较接近.  $\text{Mg}^{2+}$  掺杂比较特殊,有待进一步研究.

表 1 不同掺杂 PZT95/5 材料的极化性能

Table 1 Polarization properties of PZT95/5 materials with different additives

Samples	$E_c/V \cdot \text{mm}^{-1}$	$P_r/\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
PZT(Li <sup>+</sup> )	1863	14.29
PZT(Na <sup>+</sup> )	620	9.22
PZT(K <sup>+</sup> )	1080	9.22
PZT(Ag <sup>+</sup> )	1710	10.14
PZT(pure)	1296	20.30
PZT(Sr <sup>2+</sup> )	1404	8.30
PZT(Ba <sup>2+</sup> )	1080	20.75
PZT(Fe <sup>3+</sup> )	1296	13.83
PZT(Si <sup>4+</sup> )	1080	17.52
PZT(Nb <sup>5+</sup> )	945	30.00
PZT(W <sup>6+</sup> )	1080	24.90

从表 1 中化合价与  $P_r$  的关系可以看出, 相近的原子半径, 不同的化合价的掺杂, 会随着化合价的升高,  $P_r$  有增大的趋势.  $P_r$  的大小一方面与材料的自发极化  $P_s$  的大小相关, 另一方面与材料电畴转向的多少相关. 电畴转向的影响因素比较多, 跟材料的烧结工艺, 微观结构, 极化工艺都有相关性, 铅缺位的影响是主要因素之一, 随着化合价的升高, 掺杂离子越来越体现施主的特性, 施主杂质引入的铅缺位会使得畴的移动比较容易, 就会有更多的畴被转向, 宏观上体现高的剩余极化.

### 3.3 掺杂对 $F_{RL}$ - $F_{RH}$ 相变的影响

$F_{RL}$ - $F_{RH}$  相变由于其相变过程中介电常数变化比较小, 用测介电常数变化的方法不易表征, 而自发极化在此有大的变化, 所以可通过热释电电流加以表征. 图 4 给出了不同掺杂的材料热释电电流与温度的关系曲线. 从中我们可以看到 K<sup>+</sup> 的引入使得相变温度最低可以达到 13°C, 但是热释电电流峰值却非常小; 掺杂 Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Si<sup>4+</sup> 等氧化物的 PZT95/5 材料的相变温度多集中在 25°C 附近, 热释电电流峰值也相对较高; Fe<sup>3+</sup> 氧化物的引入使得材料有更高的热释电电流峰值, 温度也在 23°C 附近; WO<sub>3</sub> 则使得材料的相变温度达到 43°C, 在较窄的温度范围内具有很高的热释电电流峰值; 以往, 纯的 PZT95/5 材料烧结比较困难, 本文通过改进粉体和工艺, 获得了致密的 PZT95/5 陶瓷, 并发现这一组分的材料  $F_{RL}$ - $F_{RH}$  相变温度较低, 为 15°C, 这一发现可以使这种热释电材料的工作温度范围拓展至室温附近, 对于实际应用具有重要意义.

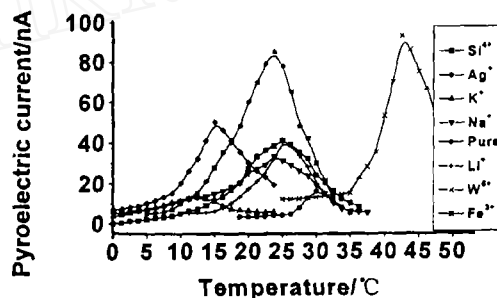


图 4 不同掺杂 PZT95/5 材料的热释电电流  
Fig. 4 Pyroelectric current of PZT95/5 materials with various kinds of additives

## 4 结论

1. 一价, 二价的氧化物离子掺杂, 都使得 PZT95/5 材料的介电常数减小;  $K^+$ 、 $Ca^{2+}$  的掺杂使得材料的介电常数和损耗下降的尤为明显;
2. PZT95/5 材料的剩余极化强度随掺杂阳离子的化合价升高而增大;
3. 纯的 PZT95/5 材料具有  $15^\circ C$  的低温 - 高温菱方相相变温度, 有较大的热释电电流峰值, 对于实际应用有重要的意义;
4.  $K^+$  掺杂使得材料具有较低的低温 - 高温菱方相相变温度, 但热释电电流峰值很小。

## 参考文献

- [1] Barnett H M. *J. Appl. Phys.*, 1962, **33**: 1606.
- [2] Michel C, Moreau J M, Achenbach G D, *et al. Sol. Stat. Commun.*, 1969, **1**: 865-868.
- [3] Glazer A M, Mabud S A. *Acta. Cryst.*, 1975, **A31**: 756-762.
- [4] Glazer A M, Mabud S A. *Acta. Cryst.*, 1978, **B34**: 1060-1065.
- [5] Ito H, Shiozaki Y, Sawaguchi E. *J. Phys. Soc. Japan*, 1983, **52**: 913-919.
- [6] Jirak Z, Kala T. *Ferroelectrics*, 1988, **82**: 79-84.
- [7] Noheda B, Iglesias T, Cereceda N, *et al. Ferroelectrics*, 1996, **184**: 251-255.
- [8] Wang Y L, Cheng Z M, Sun Y R, *et al. Phys.*, 1988, **B150**: 168-174.
- [9] Dai X H, Xu Z, Li J F, *et al. J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(7-8): 3354-3360.
- [10] Sun Da-Zhi, Liu Rui-Bin, *et al. Ferroelectric letters*, 1998, **24**: 87-89.
- [11] 孙大志, 等. 功能材料与器件学报, 1997, **3**(4): 105-110.
- [12] Sun D Z, Lin S W, *et al. Journal of Inorganic Materials*, 1997, **12**(3): 397-402.
- [13] Dai X H, Wang Y L. *Ferroelectrics*, 1990, **101**: 235-241.
- [14] Dai X H, Wang Y L. *Phys. Stat. Sol.*, 1991, **A124**: 435-440.
- [15] Du J, Sun D Z, *et al. Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15** (6): 1021-1024.
- [16] 刘冬梅, 许毓春. 压电铁电材料与器件, 第一版. 武汉: 华中理工出版社, 1990. 90-109.
- [17] 林声和, 叶至碧, 王裕斌. 压电陶瓷, 第一版. 北京: 国防工业出版社, 1979. 62-73.

## Study on Modified PZT95/5 Ferroelectric Ceramics

DU Hui, SUN Da-Zhi, ZHONG Ni, QU Cui-Feng, YAO Chun-Hua, JIN Qi-Hua, LIN Sheng-Wei  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** PZT95/5 samples were prepared with the conventional ceramic process. Based on the principle of "the same valance, different ionic radius; similar ionic radius, different valances", the additives such as alkali-metal carbonates, alkali-earth-metal carbonates,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Nb_2O_5$  and  $WO_3$  were doped into the PZT95/5 separately. The dielectric properties, polarization properties and  $F_{RL}$ - $F_{RH}$  phase transition behavior were studied. The acceptor additives make dielectric constant of the material decrease, and the donor additives demonstrate the opposite effect; The remnant polarization in the material climbs up with the increase of the cationic valances of additives; The pure PZT95/5 ferroelectric material obtained possesses  $F_{RL}$ - $F_{RH}$  phase transition temperature at  $15^\circ C$ , this is significant for its application.

**Key words** PZT95/5;  $F_{RL}$ - $F_{RH}$ ; pyroelectric; ferroelectric ceramic; dielectric properties