

PZT 铁电陶瓷的低频内耗研究*

王 灿, 石 云, 方前锋, 朱震刚

(中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室, 合肥 230031)

摘 要: 用传统的固态反应法制备了 $Pb(Z_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 铁电陶瓷, 在低频扭摆上采用强迫振动的方式, 在 0.05~4 Hz 的频率范围内测量了 PZT 铁电陶瓷的内耗温度特征. 在室温至 350 °C 的内耗-温度曲线上, 290 °C 和 150 °C 附近分别出现两个弛豫型内耗峰 P_1 和 P_2 , 并且在 50 °C 附近观察到一个较低的内耗峰. 根据 Arrhenius 关系, 分别计算得到 P_1 的激活能 $E_1 = 2.09$ eV, $\tau_{01} = 3 \times 10^{-20}$ s, P_2 的激活能 $E_2 = 1.04$ eV, $\tau_{02} = 8 \times 10^{-14}$ s, 并且分析了 P_1 和 P_2 内耗峰的机制.

关键词: PZT; 铁电陶瓷; 内耗

中图分类号: TQ174.75+8.11; O482 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579(2001)SI-0253-02

铁电陶瓷具有热释电、压电、光学、铁电等优越性能, 在光学、电子、机电等领域有着广泛的应用. 内耗作为研究材料微结构的重要手段之一, 在铁电领域已经取得了许多成果, 为揭示该材料的结构和性能提供了很多重要的信息. 氧缺位是导致 PZT 铁电疲劳主要原因之一, PZT 陶瓷中与氧缺位相关的内耗峰也有报道^[1], 为了准确测定氧缺位弛豫参数, 试图通过内耗方法促进对疲劳机理的认识. 本文使用强迫振动的方法, 测量了不同频率的内耗和模量曲线, 用拟合方法分析了与氧缺位弛豫相关的内耗峰, 精确求出了氧缺位弛豫的激活能和弛豫时间.

1 实 验

实验样品是按传统的固相反应法制备的 $Pb(Z_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 多晶陶瓷. 将 Pb_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 三种化学纯成分按摩尔比称量混合, 考虑到固相反应中 Pb 容易挥发, 为避免样品中严重缺 Pb, 影响样品的性能, 配料时增加了 Pb 质量含量 ($w = 5\%$). 均匀混合后的样品经研磨, 放入氧化铝坩埚中压实, 预烧至 800 °C, 保温 5 h; 取出再均匀研磨, 压制成条状样品在 1150 °C 烧结 4 h, 得到 PZT 多晶陶瓷样品. 内耗测量是在多功能内耗仪上进行, 测量振幅为 5×10^{-5} .

2 结果与分析

PZT 陶瓷的内耗曲线如图 1 所示, 在 290 °C

和 150 °C 附近 ($f = 1$ Hz) 分别有弛豫型内耗峰 P_1 和 P_2 . 图 2 是模量温度曲线, 对应于内耗峰 P_1 和 P_2 的峰温附近可以看到模量亏损现象. 另外, 在内耗曲线上 50 °C 附近也有一峰高较低的内耗峰 P_3 , 该峰在模量曲线上也有明显的模量亏损.

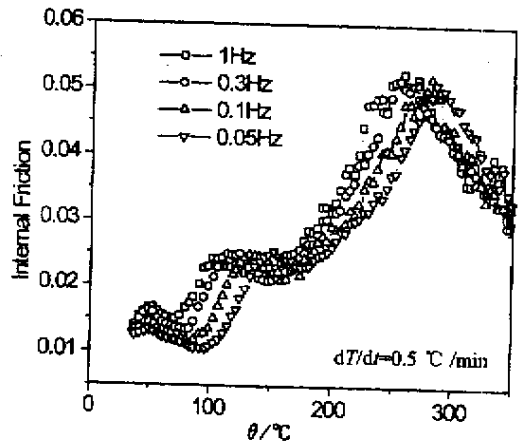


图 1 不同频率下 PZT 陶瓷的内耗温度曲线

P_1 峰的峰温随频率变化较小, 由于 P_1 峰的峰温接近 PZT 陶瓷的铁电-顺电的相转变的温度 (320 °C), 该峰应该是与相变内耗峰的叠加, 还没有办法从内耗曲线中将它们分开. 假设该内耗峰是热激活过程, 从内耗实验曲线上的峰温, 粗略计算得出的激活能和弛豫时间分别是 $E_1 = 2.09$ eV, $\tau_{01} = 3 \times 10^{-20}$ s. 较大的弛豫激活能和

* 收稿日期: 2000-12-30;

作者简介: 王 灿 (1970 -), 男, 助理研究员, 在职博士研究生; E-mail: cwang@mail.issp.ac.cn.

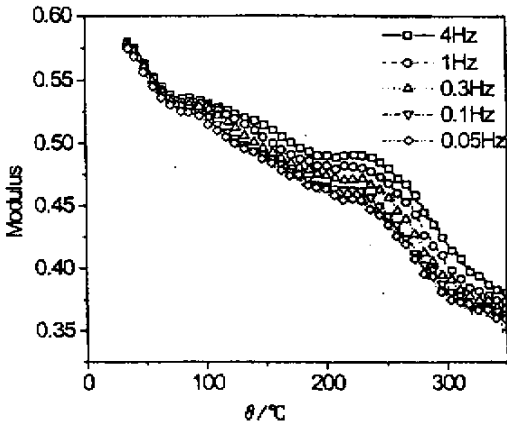


图 2 模量温度曲线

较小的弛豫时间 (指数前因子), 可能是由于该峰与相变峰叠加而导致峰温不能准确确定. 这个内耗峰峰温稍低于居里温度, 在许多铁电和铁弹性材料中都被发现, 可以认为是由于畴壁的粘滞滑动引起.

P_2 峰的峰温随频率增加显著移向高温, 可以用 Debye 峰来拟合, 与之重叠的 P_1 峰的低温部分可以作为背底处理. 从内耗曲线中扣除指数和线性背底, 获得 Debye 型内耗峰如图 3 所示, 可见峰高随温度的降低而升高, 这与点缺陷的弛豫特征是相符合的. 根据 Arrhenius 关系, 通过峰温随频率的变化画出的 $\ln(f) - 1/T_p$ 关系图, 可以准确得到 E_2 和 τ_{02} 分别为 1.04 eV 和 8×10^{-14} s. 该激活能与 YBCU 陶瓷中氧的迁移激活能 1.03 eV 几乎相等^[2], 与其它钛酸盐材料中氧空位扩散激活能也很吻合^[2]. 由于该内耗峰也是与氧空位密切相关的, 所以认为该内耗峰应该是 PZT 陶瓷中氧空位迁移引起的. 因为在外应力作用下, 畴壁发生位移, 自发极化矢量方向发生改变, 带电的氧空位将通过扩散弛豫到达新的平衡位置.

50 °C 附近的内耗峰峰温与频率的关系不明显, 并且该峰不能稳定出现, 其详细特征和机理需要进一步的研究. 我们发现该内耗峰与氧空位也有密切的关系, 在 50 °C 左右, 氧空位很难移动, 所以该内耗峰可能与受氧空位钉扎的畴壁在应力诱发作用下的脱钉运动相关, 与此机制相关的内耗峰在 SBT 铁电陶瓷中也有报道^[4].

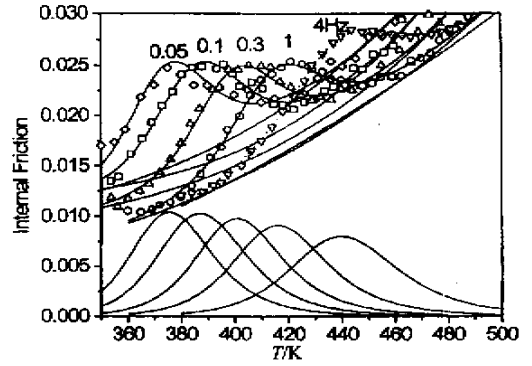


图 3 P_2 内耗峰的实验数据与拟合曲线

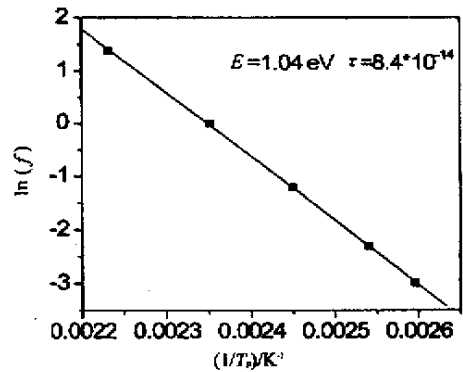


图 4 $\ln(f)$ 与 $1/T_p$ 关系

参考文献:

[1] POSTNIKOV V S, PAVLOV V S, TURKOV S K. J Phys Chem Solids ,1970 ,31 :1785 .
 [2] XIE X M, CHEN T G, WU Z L. Phys Rev ,1989 ,B40 : 4549 .
 [3] ZAFAR S, JONES R E ,et al. Appl Phys Lett ,1998 ,73 : 175 .
 [4] YAN F, WANG Y N ,et al. Appl Phys Lett ,1999 ,74 : 2794 .