

PZT-8 型铁电压电陶瓷的低频介电特性

张维平 李从周

(中国科学院物理研究所)

1981年2月20日收到

提 要

本文研究 PZT-8 型多晶锆钛酸铅铁电压电陶瓷¹⁾。通过介电温度、频率响应谱的研究,对它的损耗机制、弛豫过程、杂质影响等作了讨论。认为,高温时主要是电导损耗起作用。并对如何改进 PZT-8 型铁电陶瓷的电学性能,提出了相应的设想。

引 言

PZT-8 型铁电压电陶瓷是锆钛酸铅陶瓷的一种。由于它在国防及工业建设上有使用价值而受到重视,主要利用其压电性能。特别是在强场下介电损耗很小,所以是优良的大功率超声及水声换能器材料。这种材料在国际上尚未解密,除几个主要介电、压电指标外,其铁电性能与温度、频率、场强的依赖关系还未见较系统的报道。我国目前研制的 PZT-8 型,主要性能还未达到预期指标。比如,用某些单位材料做成的共振频率约 20kHz 的换能器,在场强约为 200V/cm,表面温度 80℃ 左右就发生断裂。引起这些不良性能的原因可能是多方面的、复杂的。但是,优良的压电性总是依赖于优良的铁电性。本文就该材料铁电性能有关因素做了研究,例如, PZT-8 型的介电温度、介电频率色散关系等。结果认为, PZT-8 型材料某些参数性能低的原因主要与它的介电损耗机制有关。并用多弛豫过程对介电色散关系曲线作了分析解释。

实验结果与讨论

已经知道,在 PbTiO_3 与 PbZrO_3 形成的固溶体组分-温度相图中,有两个铁电相,富钛的四方相和富锆的菱面相。其中,四方相为矫顽场大的硬铁电相,菱面相为矫顽场小的软铁电相。优良的铁电性和压电性都处于两相共存的分界面上。这一相界上的固溶体的压电耦合系数和介电系数也最大。本文研究的 PZT-8 型材料基本成分是 $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$, 加入少量 Ca, Fe 元素作为掺杂。这一配方刚好是在菱面和四方的分界面上,这一固溶体为钙钛矿型结构。

经 X 射线衍射分析表明,室温结构为正方晶系,晶格常数 $a_0=4.040\text{Å}$, $c_0=4.129\text{Å}$ 。

PZT-8 型样品的介电频率特性用 Marconi RF 型高频阻抗电桥进行测量,频率范围

1) 文中简称为 PZT-8 型。此材料由中国科学院声学研究所四室提供。

为 100kHz—20MHz, 温度为室温, 样品直径为 7mm, 厚度为 0.62mm. 实验结果见图 1. 由图 1 可见, 介电系数的实部随频率的升高而降低, 介电系数的虚部随频率的变化有典型的损耗峰. 由于没有更高的频率, 色散峰的分布情况看不全, 但据图 2, 估计这个峰是不会太锐的. 图 1 表明了典型的弛豫极化机制所具有的特性. 这种弛豫效应既可为多偶极子体系所引起, 也可由电介质中偶极子缺陷所产生^[1,2].

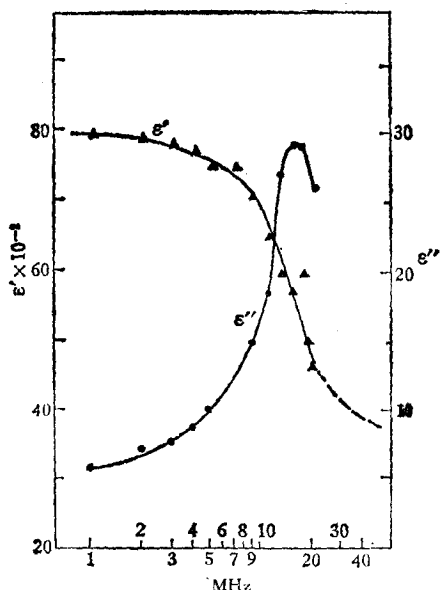


图 1 PZT-8 型的复介电系数 ϵ' , ϵ'' 随频率的色散关系

电介质在交变电场作用下时, 介质系数表示为复数关系

$$\epsilon(\omega) = \epsilon' - i\epsilon''.$$

当以介电系数的实数部分为横坐标, 虚数部分为纵坐标作图时, 得到如图 2 所示的 PZT-8 型的 Cole-Cole 图. 这一曲线显然与德拜理论所预言的单弛豫过程介电频率响应^[3] 偏离很大. 因为若按单弛豫过程的德拜理论, 复介电系数

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau},$$

这时 Cole-Cole 图应是一个半圆,

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{2}.$$

圆心恰在坐标横轴上, 圆半径 $R = \frac{1}{2}(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})$.

但是对于图 2 中这种既不是一个半圆, 也不是一个单一的弦的复杂情形, 要用修正德

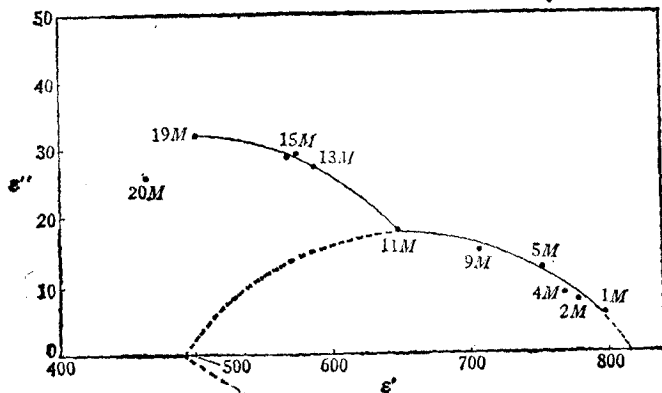


图 2

拜公式的办法去拟合这一图形, 将是非常复杂且物理意义也不十分清楚的^[3,9]. 若按照处理方法较简单明了的凝聚态物质中介电损耗的普遍理论^[4] 来看, 图 2 的介电频率响应相当于在 $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega) \propto \omega^{(n-1)}$ 式中 $n > 0$ ($0 < n < 1$) 的各种过程, 它表示多弛豫过程, 且偶极子之间存在相互作用. 而介电损耗的普遍理论^[4] 中单弛豫过程是相当于无相互作用

用的偶极子体系,即式 $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega) \propto \omega^{(n-1)}$ 中的 $n \rightarrow 0$ 的过程.

PZT-8 型样品的介电常数、介电损耗、介电常数的倒数随温度的依赖关系亦采用电桥法测量. 频率固定在 $f = 100\text{kHz}$, 温度范围从室温到 500°C . 温度测量使用铂-铑、镍铬-镍铝两副热电偶, 温度漂移小于 $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

图 3 是 PZT-8 型的介电常数随温度变化的关系曲线. 曲线的峰值表明, PZT-8 型的 T_c 在 315°C 附近. 高居里点对压电大功率应用是有益的. 从曲线中可以看到, 介电系数随温度变化上升较慢, 峰值也较钝. 这是由于该材料在转变点附近是畸变了的钙钛矿型的缘故. 其中 ABO_3 的 B 位置由两种离子所组成, 这种固溶体的相变具有扩散型相变的性质^[5]. 所以, 铁电-顺电转变不是很陡的结构相变.

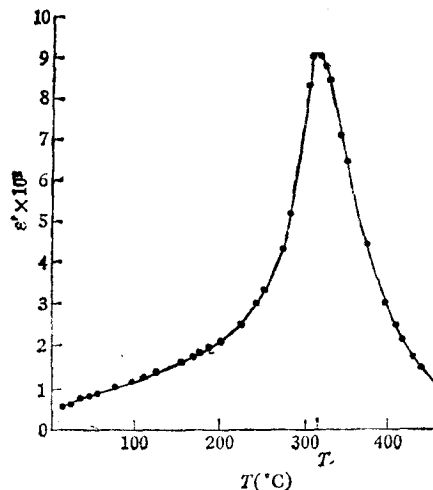


图 3

由图 4 介电损耗与温度的依赖关系曲线表明, 介电损耗在室温附近加大, 存在所谓“损耗阈”^[2,7], 并随着温度升高而逐渐降低, 在 $100-300^\circ\text{C}$ 变化较平缓, 基本是 10^{-2} 的量级. 当温度上升到 370°C 附近, 介电损耗急剧增加, 仅 80°C 的范围内, 损耗角正切由 2×10^{-2} 增至 3×10^{-1} . 况且, 这还是在弱场条件下的实验结果. 由文献[8]可知, 3 价铁掺杂置换 $(\text{Ti}, \text{Zr})^{4+}$ 的位置, 产生正孔缺陷抑制了畴壁运动, 从而大大降低了介电损耗 $\lg \delta_E$ 和机械损耗 $\lg \delta_M$, 而且并不影响老化. 这些优点只有在进入晶格的铁离子适量时才被突出出来, 如若不适量, 反而增加了正孔电导. 此外, PZT 中大量铅缺位的存在形成的也是正孔电导.

我们知道, 铁电体的一个重要特性之一是有能够为外力或电场作用下转动的电畴. 由于相邻的两个畴之间存在应力和电场, 这样在交变电场作用下, 要引起畴壁运动. 而对于 90° 畴壁来说, 则是一种阻尼运动. 所以畴壁在运动过程中, 既要克服机械应力, 又要克服电力, 即对 $\lg \delta_E$ 和 $\lg \delta_M$ 都产生贡献^[11].

由于以上两种效应的叠加, 正孔电导铁电体在 T_c 以上介电损耗随温度增加而急剧增加, 电导损耗起了主要作用. 这从图 4 已清楚看到.

介电系数的倒数随温度变化的关系如图 5 所示. 我们看到, 在铁电区域内, 从室温到 80°C 范围内, $1/\varepsilon$ 与温度的关系偏离居里-外斯定律, 可能是由于“损耗阈”的缘故. 在 80°C 以上, 居里温度 T_c 以下, $1/\varepsilon$ 与温度的关系基本是一条直线, 即基本服从居里-外斯定律. 此时, $\varepsilon_{\text{铁电}} = C^*/T_0^* - T$, 特征温度 $T_0^* = 336^\circ\text{C}$, 居里常数 $C^* = 2.85 \times 10^5\text{K}$. 在 T_c 以上的整个顺电相区域内, $1/\varepsilon$ 与温度的关系几乎都与居里-外斯定律偏离很大. 这也说明, 在 T_c 以上的高温区由于 PZT-8 型材料的电导急剧增加所致. 按朗道理论, 居里-外斯定律实质上是与平均场理论相一致的, 电介质中电导很大时, 必然与平均场理论产生很大偏离.

由于 T_c 以上 $1/\varepsilon$ 与温度的关系不遵从居里-外斯定理, PZT-8 型的相变类型就不能

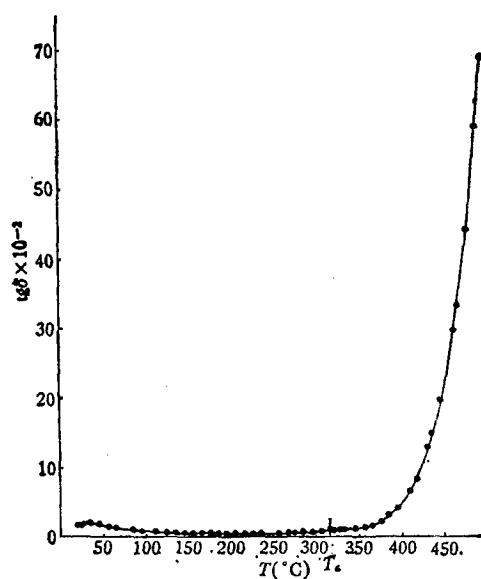


图 4

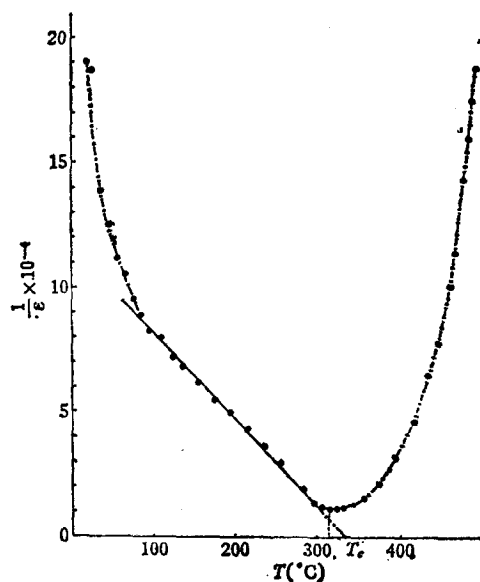


图 5

由铁电、顺电相的 $1/\epsilon$ 的斜率比值求出。但至少从铁电区内 $1/\epsilon$ 与温度坐标的交点高于 T_c 来看,这种相变不属于二类相变。

对 PZT-8 型的组分进行化学分析后发现, 3wt% 的 PbO 未进入晶格, 系游离成份。介电损耗等于无功电导与有功电导之比。而有功电导又有本征电导, 杂质缺陷引起的电导, 游离杂质引起的电导, 畴壁运动及极化反转引起的电导等^[10]。铅缺位主要引起 PZT-8 型的正孔型本征电导^[6,8], 游离铅造成离子电导, 而离子电导则随着温度的升高而增大, 所以游离铅越多, 材料的漏导也越大。

结 论

综上所述, 仅在弱电场, 室温的测量条件下就可以看到, 居里温度以下的 $\lg \delta$ 基本都在 10^{-2} 量级左右, 说明此材料的介电损耗偏大^[8]。我们认为, 介电损耗偏大是造成 PZT-8 型材料功率低、易老化、不耐温、不耐机械力等的主要原因。该材料的电导 $G = \omega C \lg \delta$ 由热击穿理论知道, 电导电流在材料中引起焦耳热, 特别是随着材料的温度升高, 电导在热击穿中所起作用越显著, 所以高温将引起材料的更大电导。而游离铅、掺杂不适量等原因致使杂质缺陷、游离离子及畴壁运动引起的电导又是促成损耗偏大的主要原因。

由 PZT-8 型的 Cole-Cole 图表明, 该材料具有多弛豫过程。

顺电相和铁电相区域内, 凡是电导损耗大的温区 $1/\epsilon$ 与温度的依赖关系都不遵从居里-外斯定律。

针对以上问题, 今后需做以下几方面的工作: 1) 样品制备工艺上如何减少游离铅; 2) 使掺杂进入晶格的量及其位置合适, 并进一步研究掺杂后的损耗机制; 3) 电畴及畴壁运动的研究; 4) 强电场下该材料物理性质的研究也很重要。

本工作的化学分析是张干南等同志做的,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1977), 539.
- [2] Н. П. Богородицкий, Ю. М. Валокобинский, А. А. Воробьев и Б. М. Тареев Теория диэлектриков, Изд. Энергия, (1965).
- [3] *Encyclopedia of Physics*, ed. by S. Flügge, Vol. 17, Dielectrics, (1956).
- [4] K. L. Ngai and G. T. White, Frequency Dependence of Dielectric loss in Condensed Matter, NRL Memorandum Report 3863. June 29, (1979); S. T. Liu, K. L. Ngai and S. Teitler, *Ferroelectrics*, **28** (1980), 369.
- [5] G. A. Smolensky, *J. Phys. Soc. Japan*, **28 Supp.** (1970), 26; Proc. Second International Meeting on Ferroelectricity, Kyoto, (1969), 26.
- [6] J. J. Dih and R. M. Fulrath, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **61** (1978), 448.
- [7] Karl Heinz Härdtl, *Ferroelectrics*, **24** (1980), 75.
- [8] *Ultrasonic Transducer Materials*, O. E. Mattiat, ed., New York, (1971).
- [9] P. W. Davidson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19**(1952), 1484; K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9** (1941), 341.
- [10] Г. И. Сканиани, Физика диэлектриков (область лабых полей) Глава IV, Гос. Изд. Москва, (1949).
- [11] J. O. Gentner, P. Gerthsen, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 4485.

LOW FREQUENCY DIELECTRIC PROPERTIES OF PZT-8 FERROELECTRIC PIEZOELECTRIC CERAMICS

CHANG WEI-PIN LI CHONG-ZHOU
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

This article presents results of our studies on PZT-8 polycrystalline ferroelectric ceramics of lead zirconate titanate. We have measured the dielectric constant and dielectric loss over a low frequency range (from 100 kHz—20 MHz) and temperature range from room temperature to 500°C. The mechanism of dielectric loss, the relaxation process and the impurity effects are discussed. The main loss above T_c is attributed to conducting loss.

We also propose some suggestions for improving electrical properties of PZT-8 ferroelectric ceramics.