

B 位空位补偿型钐掺杂 PZT(54/46) 陶瓷中的缺陷分析及其对压电性能的影响*

杨静^{1)†} 冯少蓉¹⁾ 张涛^{2)‡} 牛旭平¹⁾ 王荣¹⁾
李敏¹⁾ 于润升³⁾ 曹兴忠³⁾ 王宝义³⁾

1) (西安科技大学理学院, 西安 710600)

2) (西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710600)

3) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

(2023 年 11 月 28 日收到; 2024 年 1 月 3 日收到修改稿)

用固相反应法制备了 B 位空位补偿型钐掺杂非准同型相界组分 PZT(54/46) 陶瓷. 通过正电子湮没寿命谱 (PALS) 和符合多普勒展宽能谱 (CDBS) 对陶瓷中的缺陷结构进行综合表征, 结合常规表征手段如 X 射线衍射 (XRD), 电子扫描显微镜 (SEM), 介电、铁电和压电性能测量, 研究缺陷对陶瓷压电性能的影响. XRD 结果显示所有陶瓷均为纯钙钛矿相, 掺杂诱导了菱方-四方 (R-T) 相变, 准同型相界位于 Sm 掺杂量 $x = 0.01 - 0.02$. 电学测量结果反映: 介电、铁电和压电性能均先增强后减弱, MPB 附近两个样品都有优异的介电和铁电性能, 但其压电性能差别很大. $x = 0.01$ 给出最优压电性能 $d_{33} = 572$ pC/N, 较未掺杂样品增强了一倍. PALS 结果表明掺杂使陶瓷中缺陷类型发生变化, $x \leq 0.01$, 样品中同时含有 A 位空位与 B 位空位; $x \geq 0.02$, 样品中以 A 位相关缺陷为主, B 位空位浓度很低. CDBS 结果进一步证实 $x = 0.01$ 和 0.02 中 B 位空位浓度分别是该体系中最高和最低的. 由以上结果推断出: $x = 0.01$ 获得的最优压电性能与其中较高浓度的 B 位空位有关, B 位空位可稀释 A 位空位浓度, 降低氧空位浓度, 从而降低 A 位空位与氧空位形成缺陷偶极子的几率, 促进畴壁运动, 使压电性能增强.

关键词: PZT 压电陶瓷, 正电子湮没技术, 空位缺陷

PACS: 77.84.Cg, 78.70.Bj, 61.72.jd

DOI: 10.7498/aps.73.20231872

1 引言

在钙钛矿压电陶瓷中获得优异压电性能的方法, 应用最广泛的是在材料中获得不稳定的相结构, 即借助准同型相界 (morphotropic phase boundary, MPB) 诱导两个铁电相之间的相转变使得自由能曲面平坦化来提高压电性能^[1,2]. 另一种

获得高压电性能的方法是缺陷工程, 即通过化学掺杂引入缺陷间接控制铁电畴, 进而调控材料的宏观性能^[2]. 缺陷工程方法虽然在压电材料中应用广泛, 但一直未能获得具有超高压电性能的压电陶瓷, 直到 2018 年, 西安交通大学的李飞等^[3]通过稀土离子掺杂构建局部异质结构的方法, 用 Sm^{3+} 取代弛豫型 PMN-PT 陶瓷中 Pb 位, 使最优压电性能提升了将近 1.5 倍, 获得了可与单晶相媲美、

* 国家自然科学基金 (批准号: 12075189, 11605133, 12004300, 11974275)、中国博士后科学基金 (批准号: 2018M643813XB) 和陕西省联合基金重点项目 (批准号: 2021JML-05) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangjing10@xust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: tzhang@xust.edu.cn

高达 1500 pC/N 的压电系数. 该项研究使研究者们重新认识到缺陷工程, 特别是稀土离子掺杂方法在提升材料压电性能方面的巨大潜力, 激起了一股稀土离子如 Sm^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} 等掺杂压电陶瓷的研究热潮^[4-10].

使用稀土离子对 ABO_3 型铅基钙钛矿压电材料进行掺杂时, 稀土离子可以进入 A 位或 B 位发生取代. 研究表明, Sm^{3+} 离子是能够完全进入 A 位、半径最小的稀土离子, 因为 Sm^{3+} 离子和 A 位 Pb^{2+} 半径差别最大, 因而掺杂时产生的化学压力最大, 它也是最有效的构建局部异质结构的稀土离子^[11]. 因此, 在众多的稀土离子中, 使用 Sm^{3+} 离子掺杂往往能获得更优异的压电性能. 2019 年, Guo 等^[5] 在摩尔百分含量为 2.5% Sm^{3+} 掺杂的 0.4 PMN-0.248 PZ-0.352 PT 陶瓷中获得了 $d_{33} = 910$ pC/N, $\epsilon_r = 4090$ 的性能; Seshadri 等^[6] 在原子百分含量为 2% Sm 掺杂的近准同型相界组分 PZT(50/50) 陶瓷中获得了 915 pm/V 的逆压电系数; Gao 等^[7] 则在 1% Sm 掺杂的非准同型相界组分 PZT(54/46) 中获得了 $d_{33} = 590$ pC/N, $\kappa_p = 57.1\%$ 的性能. 需要指出的是, Sm^{3+} 离子掺杂并非总能够提高陶瓷的压电性能, 在某些体系, 如 PNN-PZT 陶瓷中, Sm^{3+} 离子掺杂后获得的最优压电系数 $d_{33} = 628$ pC/N 低于未掺杂陶瓷 ($d_{33} = 655$ pC/N), Sm^{3+} 离子掺杂反而使压电性能劣化^[12,13]. 与弛豫体系 Sm-PMN-PT 和 Sm-PMN-PZ-PT 相比, 在非弛豫体系 Sm-PZT 中获得的压电系数相对较低, 但该体系的居里温度可达到 335 °C, 且在温度上升到 180 °C 时仍能保持良好压电性能稳定性 (> 94.8%), 因而可应用于高温环境中.

在 Sm-PZT 中, Sm^{3+} 取代 Pb^{2+} 为不等价掺杂 (施主掺杂), 使体系中的电荷不平衡, 需要进行电荷补偿. 通常, 施主掺杂如 La 掺杂 PT 或 PZT 可以通过产生 A 位空位或 B 位空位的方式进行电荷补偿, 不同的补偿方式设计组分时分子式不同^[14,15]. 我们查阅了关于 Sm 掺杂铅基压电陶瓷研究的文献, 发现考虑电荷补偿时主要采用的 A 位空位补偿方式, 采用 B 位空位补偿方式的很少. 而不同的电荷补偿方式对压电陶瓷性能有显著影响^[15,16]. 因此, 在本研究中选择了 B 位空位补偿方式的组分设计.

Sm-PZT 陶瓷中, 通过组分设计引入 B 位空位来对 Sm^{3+} 取代 Pb^{2+} 造成的电荷不平衡进行补

偿, 而 Pb 在高温煅烧时易挥发形成 A 位 Pb 空位, 以及伴随 Pb 空位而产生的氧空位, 因此体系中同时存在 A 位、 B 位和 O 位缺陷. 在不等价掺杂 (施主掺杂或受主掺杂) 的 PZT 陶瓷中, 缺陷对压电性能的影响贡献高达 50%—80%^[17]. 广为接受的观点是 Pb 空位可以促进畴壁运动, 使压电性能增强, 而氧空位以及氧空位与阳离子空位如 Pb 空位形成的缺陷偶极子对畴壁具有钉扎作用, 使压电性能变差^[18]. 但是目前对于 B 位空位的作用尚不完全清楚. 在 La 掺杂 PbTiO_3 陶瓷^[14] 和 La 掺杂 PZT 陶瓷^[15] 的研究中, 研究者指出 B 位空位导致陶瓷由正常铁电体变成弛豫铁电体, 且 B 位空位使陶瓷的介电性能变差, B 位空位不会使铁电性能变差, 但这些研究都未讨论 B 位空位对压电性能的影响. 因此, 选择一种有 B 位空位的体系进行深入的缺陷分析, 进而讨论 B 位空位对压电性能的影响, 无论从科学研究的角度还是应用的角度都是很有必要的.

正电子湮没谱学技术是一种基于缺陷对正电子捕获而对材料中的缺陷进行探测的特色方法. 其中, 正电子湮没寿命谱通过探测正电子在不同缺陷中的湮没寿命可以得到空位种类及浓度信息. 理论计算表明, 在 PZT 中, A 位相关缺陷的寿命 (A 位空位 V_A , A 位与 O 复合空位 V_{A-O} 的寿命分别为 290 ps 和 293 ps) 与 B 位相关缺陷的寿命 (B 位空位 V_B , B 位与 O 复合空位 V_{B-O} 的寿命分别为 204 ps 和 221 ps) 差别很大^[19]. 因此, 通过正电子湮没寿命谱很容易区分这两种缺陷. 而符合多普勒展宽能谱可以通过分析缺陷周围电子的特征鉴别缺陷周围的化学环境, 进一步确认缺陷种类^[20,21]. 采用正电子湮没寿命谱和符合多普勒展宽能谱, 可以对 Sm 掺杂 PZT 中的缺陷进行综合分析, 再结合介电、铁电和压电性能测试结果, 讨论缺陷对压电性能的影响是可行的, 且具有重要意义的.

2 实验

2.1 样品制备

采用传统的固相反应法制备 $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sm}_x(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})_{(1-x/4)}\text{O}_3$, $x = 0, 0.005, 0.010, 0.020, 0.030, 0.040$ (α Sm-PZT(54/46)) 陶瓷. 将分析纯的 PbO , TiO_2 , ZrO_2 以及稀土氧化物 Sm_2O_3 按照比例称量混合, 加入适量无水乙醇球磨 12 h, 烘干后 850 °C

预烧 2 h, 预烧粉体再次球磨 12 h、造粒、干压成型, 1250 °C 烧结 2 h 得到压电陶瓷. 考虑到 PbO 在高温烧结中可能造成铅挥发, 因此原料中使用的 PbO 含量过量 5%. 得到的部分压电陶瓷样品表面磨平后, 被银, 800 °C 烧结 15 min 得到银电极, 用于后续的电学性能测试.

2.2 性能测试与表征

采用德国布鲁克公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行物相结构表征, 在 10°—80° 范围内进行快扫 (6 (°)/min), 并对 42°—46° 范围进行慢扫 (1 (°)/min); 采用荷兰飞纳 Phenom/Pro 台式扫描电镜进行样品表面微观形貌 (SEM) 表征; 采用 Agilent A4980 E 型 LCR 测试仪在 1—1000 kHz 范围内测试得到样品的介电常数; 采用 Radiant Model 609 B 铁电测试仪得到样品的电滞回线和 $J-E$ 曲线; 采用中国科学院 ZJ-3 型准静态 d_{33} 测试仪得到压电常数 d_{33} , 测试前样品需在硅油中, 20 kV/cm 电场下极化 1 h, 极化后放置 24 h 再进行测试.

为表征样品中的缺陷信息, 在中国科学院高能物理研究所正电子研究平台上进行了正电子湮没寿命谱 (PALS) 和符合多普勒展宽能谱 (CDB) 测试. 其中, PALS 测量采用了传统的“快-慢”符合方式, 所用正电子源是以 kapton 为衬底的 ^{22}Na 源. 测量时, 正电子源位于两片相同的样品之间, 形成类三明治结构. 每个寿命谱的总计数达到 2.0×10^6 , 以保证良好的统计性. 得到的寿命谱采用通用软件 LT-9 进行三成分拟合分析. CDB 测量时, 两个高纯锗探头面对面共线放置, 以同时探测正电子湮没放出的两个 511 keV 的湮没光子. 在 512×512 的符合矩阵中 CDB 谱的总计数达到 1.0×10^7 以保证良好的统计性. 得到的 CDB 谱, 沿着 $E_1 + E_2 \approx 2m_0c^2 - E_B$ (E_B 为电子结合能) 的方向提取符合对角的矩形区域 ($\Delta E = 2.2$ keV). 提取出的能谱再与选取的参比样品的能谱做商谱, 商谱可较显著地反映不同缺陷间的差异.

3 结果与讨论

图 1 给出了 Sm-PZT 陶瓷的 X 射线衍射结果, 可以看到所有陶瓷呈现出纯钙钛矿结构, 没有焦绿石相等其他杂相. 42°—46° 的慢扫谱图显示,

未掺杂的 PZT(54/46) 在此范围内只有一个衍射峰, 对应菱方相 (rhombohedral phase), Sm 掺杂量 $x \leq 0.01$, 陶瓷仍为 R 相; Sm 掺杂量 $x \geq 0.02$ 时, 在 43° 附近有两个衍射峰, 对应四方相 (tetragonal phase) 或菱方-四方共存相. 表明 Sm 掺杂使陶瓷经历了一个由 R 相到 T 相的相变过程, 准同型相界位于 $x = 0.01$ — 0.02 之间. SEM 观察到的陶瓷表面形貌显示, 所有陶瓷均具有致密的结构, 晶粒尺寸较为均匀, 代表性结果如图 2 所示.

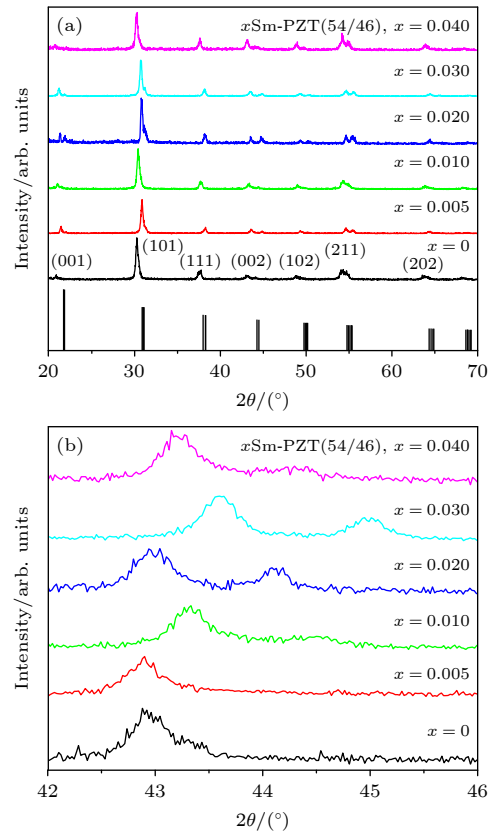


图 1 $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ 陶瓷的 XRD 结果 (a) 20° — 70° 全谱图; (b) 42° — 46° 的慢扫谱图

Fig. 1. XRD patterns of $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ ceramics: (a) $2\theta = 20^\circ$ — 70° ; (b) selected region of $2\theta = 42^\circ$ — 46° .

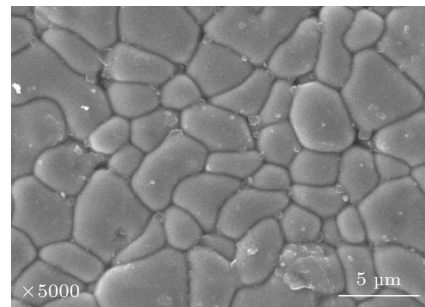


图 2 0.02 Sm-PZT(54/46) 陶瓷的 SEM 图像
Fig. 2. SEM images of 0.02 Sm-PZT (54/46) ceramics.

陶瓷的电学性能表征结果如图 3 所示. 图 3(a) 给出了 1—1000 kHz 内的 x Sm-PZT(54/46) 陶瓷的介电常数随频率的变化曲线. 所有陶瓷的介电频谱均呈现出典型铁电体的特征, 即随着频率增大, 介电常数逐渐减小. 横向比较不同样品在相同频率下的介电常数, 比如在 1 kHz, 随 x 增大, 介电常数由 $x = 0$ 的 924 增加到 $x = 0.01$ 的 1240 和 $x = 0.02$ 的 1284, 接着又减小到 $x = 0.04$ 的 1079. $x = 0.01$ 和 0.02 均得到较为优异的介电常数 (>1200). 相应的介电损耗也随着 Sm^{3+} 含量在 0.008—0.020 之间变化, 如图 3(b) 所示, 所有陶瓷的介电损耗均较小.

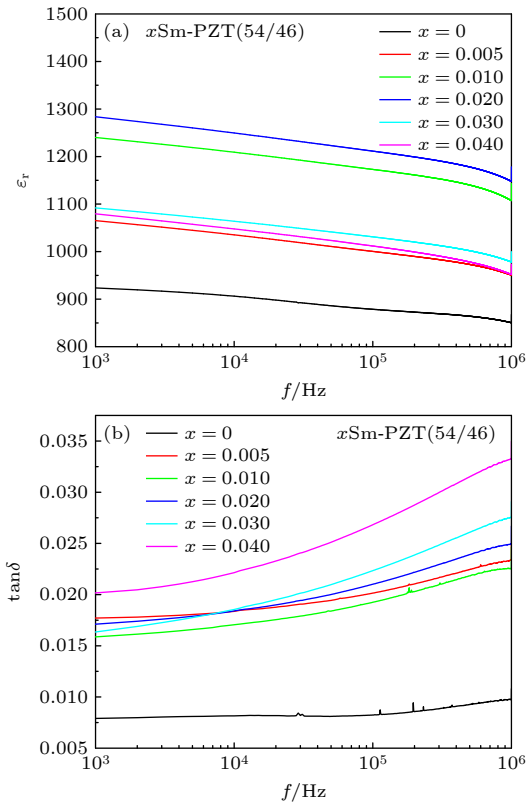


图 3 x Sm-PZT(54/46) 的介电频谱 (a) 介电常数; (b) 介电损耗

Fig. 3. Dielectric spectrum of x Sm-PZT(54/46): (a) Permittivity; (b) loss tangent.

在 30 kV/cm 的电场下, 测试所有样品的铁电性能, 电滞回线和电流密度 J - E 曲线分别如图 4(a) 和图 4(b) 所示, 相应的铁电参数如表 1 所列. 从图 4 可以看到, 未掺杂 PZT 陶瓷呈现出“束腰”电滞回线和不对称的四电流密度峰, 且电流密度峰值强度较低, 反映该陶瓷中可能存在缺陷偶极子, 缺陷偶极子对畴壁具有强烈地钉扎作用, 从而使电滞回线和 J - E 曲线异常. 0.5% Sm^{3+} 掺杂已经使电滞回线恢复为正常且具有良好对称性和矩形度的曲线, J - E 曲线也恢复为对称的双峰. 随着 Sm 掺杂量 x 增大, 铁电性能增强, $x = 0.01$ 和 0.02 给出相

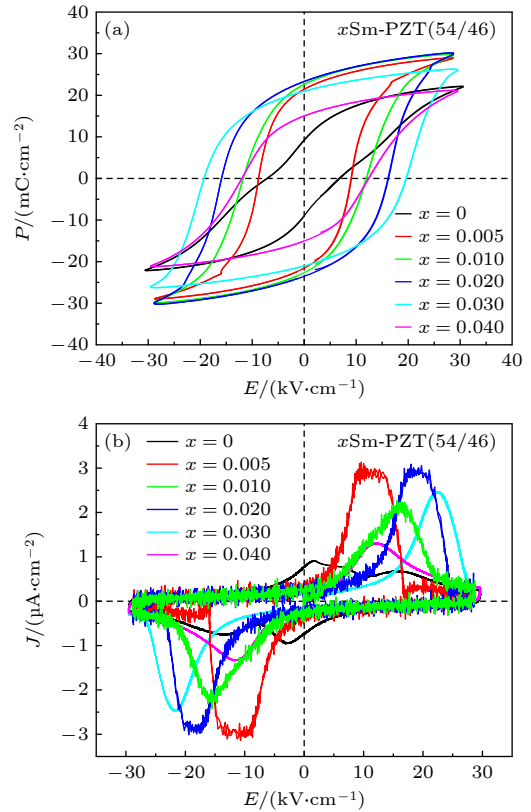


图 4 x Sm-PZT(54/46) 陶瓷的铁电性能 (a) P - E 电滞回线; (b) J - E 曲线

Fig. 4. Ferroelectric properties of x Sm-PZT(54/46): (a) P - E hysteresis loops; (b) J - E curves.

表 1 x Sm-PZT(54/46) 陶瓷的铁电性能指标

Table 1. Ferroelectric parameters of x Sm-PZT(54/46) ceramics.

样品	矫顽场 E_c /(kV·cm ⁻¹)	最大极化值 P_m /($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)	剩余极化 $2P_r$ /($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)
0.000 Sm-PZT(54/46)	6.50543	22.9362	17.8235
0.005 Sm-PZT(54/46)	9.07716	28.9513	41.7151
0.010 Sm-PZT(54/46)	11.96854	29.7117	43.8174
0.020 Sm-PZT(54/46)	16.22384	30.0491	45.7736
0.030 Sm-PZT(54/46)	19.54932	26.0871	40.9861
0.040 Sm-PZT(54/46)	12.44085	21.0489	28.7527

对优异的铁电参数, 饱和极化 P_m 约为 $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 剩余极化 $2P_r > 43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 但两者的矫顽场差别较大, 前者 E_c 约为 $11 \text{ kV}/\text{cm}$, 后者 E_c 约为 $16 \text{ kV}/\text{cm}$, J - E 曲线电流密度峰出现在明显不同的位置也反映了这点. 掺杂量进一步增大时, 饱和极化 P_m 和剩余极化 $2P_r$ 均开始减小, 同时 J - E 曲线给出的电流密度峰也出现明显宽化, 意味着极化翻转不集中, 铁电性能变差.

图 5 给出了压电常数随 Sm 掺杂量的变化曲线. 随着 Sm^{3+} 掺杂量 x 增大, 压电常数由 $x = 0$ 的 $287 \text{ pC}/\text{N}$ 增加到 $x = 0.01$ 的 $572 \text{ pC}/\text{N}$, 增大了近一倍, 之后开始减小, $x = 0.02$ 的样品压电常数下降到 $338 \text{ pC}/\text{N}$, 而 $x = 0.03$ 和 0.04 的样品压

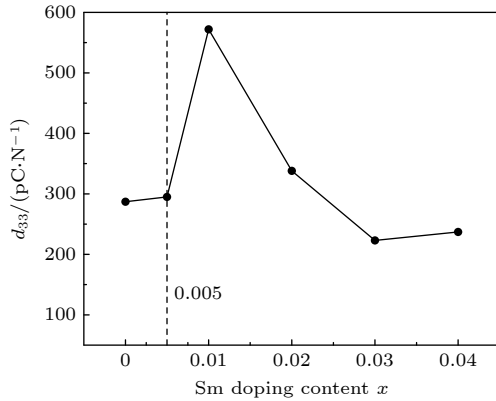


图 5 $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ 陶瓷的压电性能

Fig. 5. Piezoelectric properties of the $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ ceramics.

电常数分别为 223 和 $237 \text{ pC}/\text{N}$, 比未掺杂陶瓷的压电常数低很多, 表明高浓度 Sm 掺杂反而使陶瓷压电性能劣化. $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ 陶瓷体系给出的最优压电常数为 $572 \text{ pC}/\text{N}$, 与文献 [7] 报道值 $590 \text{ pC}/\text{N}$ 相近, 差异可能与我们设计组分时采用了 B 位空位补偿方式有关.

缺陷对畴壁运动影响所产生的非本征贡献在铅基压电陶瓷如 PZT, PMN-PT 中的介电和压电响应中可占到 50% 以上, 为了解陶瓷中的缺陷信息, 测量了正电子湮没寿命谱 PALS 和符合多普勒展宽能谱 CDBS. 使用 LT-9 对得到的 PALS 谱, 先进行三寿命自由拟合, 发现第一个成分的寿命 τ_1 在 160 ps 附近波动, 这个值正好是正电子在 PZT 完美晶格中的湮没寿命 [19], 因此解谱时将第一寿命固定为 160 ps , 再进行三寿命拟合, 如表 2 所列. 结果显示, 第三成分的寿命在 1.4 ns 附近, 其对应的强度仅有 1%, 并且不同样品之间基本不变, 因此在以下分析中忽略第三成分, 将第一和第二成分进行归一化处理, 归一化的正电子湮没寿命参数如表 3 所列. 将第一成分 τ_1 固定为 PZT 体寿命后, 第二成分 τ_2 对应正电子在缺陷中湮没的平均寿命. 可以看到, 当 Sm^{3+} 掺杂量 $x \leq 0.01$, τ_2 约为 275 ps , 考虑到正电子在 PZT 中 A 位铅空位、 B 位空位以及氧空位中湮没寿命理论值分别为 290 , 204 和 165 ps [19], 且正电子被单独的氧空位 (带正电荷) 捕获的几率很低, 因此认为该寿命为正

表 2 $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ 陶瓷 PALS 解谱结果 (τ_1 固定为 160 ps)

Table 2. Decomposed PALS results of $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ ceramics (with τ_1 fixed to 160 ps).

Sample	τ_1/ps	$I_1/\%$	τ_2/ps	$I_2/\%$	τ_3/ps	$I_3/\%$	Fit's variance
0.000 Sm-PZT(54/46)	160	41.01 ± 0.24	272.5 ± 1.1	58.02 ± 0.24	1386 ± 58	0.97 ± 0.05	1.0526
0.005 Sm-PZT(54/46)	160	33.69 ± 0.64	275.9 ± 1.4	65.37 ± 0.64	1531 ± 33	0.94 ± 0.03	1.0155
0.010 Sm-PZT(54/46)	160	31.61 ± 0.20	276.3 ± 0.4	67.45 ± 0.20	1477 ± 34	0.94 ± 0.02	0.9946
0.020 Sm-PZT(54/46)	160	23.01 ± 0.65	293.0 ± 1.5	75.97 ± 0.65	1531 ± 39	1.01 ± 0.04	1.0727
0.030 Sm-PZT(54/46)	160	24.25 ± 0.53	289.9 ± 1.2	74.87 ± 0.53	1457 ± 81	0.88 ± 0.06	0.9906
0.040 Sm-PZT(54/46)	160	31.33 ± 0.42	286.3 ± 1.3	67.57 ± 0.42	1402 ± 34	1.09 ± 0.04	1.0466

表 3 $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ 陶瓷归一化 PALS 解谱结果

Table 3. Normalized parameters of decomposed PALS results of $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ ceramics.

Sample	τ_1/ps	$I_1/\%$	τ_2/ps	$I_2/\%$	Fit's variance
0.000 Sm-PZT(54/46)	160	41.41 ± 0.24	272.5 ± 1.1	58.59 ± 0.24	1.047
0.005 Sm-PZT(54/46)	160	34.01 ± 0.64	275.9 ± 1.4	65.99 ± 0.64	1.0155
0.010 Sm-PZT(54/46)	160	31.91 ± 0.20	276.3 ± 0.4	68.09 ± 0.20	0.9954
0.020 Sm-PZT(54/46)	160	23.25 ± 0.65	293.0 ± 1.5	76.75 ± 0.65	1.0683
0.030 Sm-PZT(54/46)	160	24.47 ± 0.53	289.9 ± 1.2	75.53 ± 0.53	0.9928
0.040 Sm-PZT(54/46)	160	31.68 ± 0.42	286.3 ± 1.3	68.32 ± 0.42	1.0511

电子在 *A* 位空位和 *B* 位空位湮没的平均寿命. 缺陷浓度 I_2 随 x 增大而增大, 通过寿命值可以估算出 *B* 位空位所占比例为 17%, 故 *B* 位空位的浓度也随着增大. 当 Sm^{3+} 掺杂量 $x \geq 0.02$, τ_2 约为 290 ps, 对应正电子在 *A* 位缺陷或 *A* 位缺陷与氧空位形成的缺陷偶极子湮没的寿命, 反映出在这些样品中 *B* 位空位浓度很低.

PALS 反映出陶瓷中存在 *B* 位空位, 为进一步确认这一点, 测量了多普勒展宽能谱 CDBS. 以未掺杂 PZT 为参比样品, 得到的商谱如图 6(a) 所示. Sm 掺杂样品在动量约为 $10 \times 10^{-3} m_0 c$ 给出一个峰, 对应 O 2p 电子的特征峰. 氧空位由于其正电荷属性, 捕获正电子的几率非常低, 可排除 O 2p 峰来源于氧空位. 那么该峰就应该与正电子在 *A* 位或 *B* 位相关缺陷中湮没有关. 考虑到 *B* 位空位周围有 6 个最近邻的氧原子, 与 *A* 位空位相比, 正电子在 *B* 位空位中有更大几率与 O 2p 电子湮没, 因此认为 O 2p 峰对应正电子在 *B* 位空位中湮没, 在掺杂氧化锆 [22] 和 La 掺杂 SrTiO_3 [23] 研究中

也有相似的结论.

Sm 掺杂样品的 CDBS 商谱都给出了 O 2p 峰, 确认 *B* 位空位存在. 不同 Sm 掺杂含量的样品 O 2p 峰强度不同, 反映出 *B* 位空位浓度的差异. 图 6(b) 的 O 2p 峰放大图可以看出, *B* 位空位浓度的顺序如下: $0.01 > 0.005 > 0.03 > 0.04 > 0.02$ (Sm 掺杂量). 低浓度掺杂样品中 *B* 位空位浓度明显高于高浓度掺杂样品, $x = 0.01$ 和 0.02 中 *B* 位空位浓度是所有掺杂样品中最高和最低的. 这与 PALS 分析结果是一致的.

根据动力学公式 $d_{33} = 2P_s Q_{11} \epsilon_{33}$, 其中 P_s 是自发极化强度, Q_{11} 是电滞系数, ϵ_{33} 是介电常数. Q_{11} 对组分变化不敏感, 因此, P_s 和 ϵ_{33} 就是决定压电系数 d_{33} 的两个重要因素 [24]. 分析不同 Sm 掺杂量陶瓷的介电、铁电和压电性能, 对于低浓度掺杂样品 ($x \leq 0.01$), 相对介电常数 ϵ_r 、剩余极强度 P_r 、压电系数 d_{33} 均随 x 增大而增大, d_{33} 与 $P_r \epsilon_r$ 的变化规律一致; 对于高浓度掺杂样品 ($x \geq 0.02$), 介电常数 ϵ_r 、极化强度 P_r 、压电系数 d_{33} 均随 x 增大而减小, d_{33} 与 $P_r \epsilon_r$ 的变化规律也一致; 然而对于 Sm 掺杂量 $x = 0.01$ 和 0.02 两个样品, 其介电 ($\epsilon_r > 1200$) 和铁电性能 ($P_m \approx 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $2P_r > 43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 都相对优异. 根据上面的动力学公式, 两者的压电性能应该相近, 然而得到的两者的压电性能却相差较大, 前者 $d_{33} = 572 \text{ pC}/\text{N}$, 后者 $d_{33} = 338 \text{ pC}/\text{N}$.

压电陶瓷的电学性能与其密度、晶粒尺寸、相变以及缺陷有关 [25]. SEM 显示所有样品均呈现出致密的结构, XRD 结果表明所有陶瓷均为纯净的钙钛矿结构, 且掺杂诱导了 R-T 相变, 准同型相界面位于 $0.01-0.02$ 附近. 因此, 可以排除 Sm 掺杂量 $x = 0.01$ 和 0.02 两个样品较大的压电性能差异是由密度、晶粒尺寸和相变造成的. 那么, 压电性能的差异只能与缺陷有关.

缺陷分析表明, $x = 0.01$ 和 0.02 分别作为低浓度和高浓度 Sm 掺杂样品的典型代表, 两个样品中缺陷分布差别较大, 前者中同时含有 *A* 位和 *B* 位空位缺陷 (*B* 位空位约占 17%), 而后者中主要为 *A* 位空位或 *A* 位空位与氧空位形成的缺陷偶极子, CDB 证实 $x = 0.01$ 和 0.02 中 *B* 位空位浓度是所有掺杂样品中最高和最低的. 综合以上分析, $x = 0.01$ 给出的优异压电性能与其中较高的 *B* 位空位浓度有关.

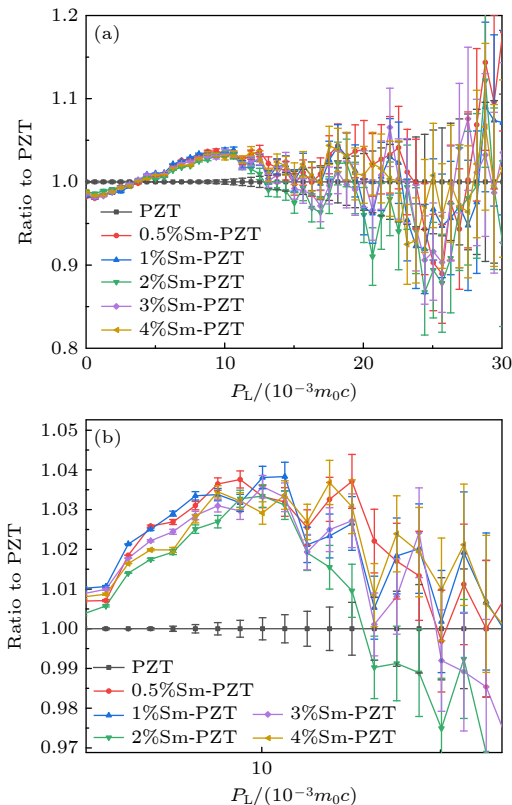


图 6 $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ 陶瓷的 CDBS 商谱结果 (以未掺杂 PZT 为参比) (a) 全谱图; (b) O 2p 峰放大图

Fig. 6. CDBS ratio curves of $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ ceramics, using undoped PZT as the reference: (a) Full curves; (b) enlarged O 2p peak curves.

在我们研究的体系中, 未掺杂 PZT 陶瓷中已经有较高浓度的 A 位空位, 并且 A 位空位与氧空位形成了缺陷偶极子. Sm 掺杂引入 B 位空位后, 在一定程度上稀释了 A 位空位浓度, 降低了 A 位空位与氧空位形成缺陷偶极子的几率. 缺陷偶极子对畴壁具有强烈的钉扎作用, 使压电性能变差, 而单独的 A 位空位 (Pb 空位) 能够产生非均匀缺陷电场, 在畴壁转动过程中起到缓冲作用, 降低转动能垒, 对畴壁运动具有强烈的促进作用^[26], 因此 B 位空位对 A 位空位的稀释, 使压电性能增强. 另一方面, 根据肖特基缺陷动力学方程 $\text{nil} \rightleftharpoons V_A'' + V_B'''' + 3V_O^\cdot$, 为保持缺陷平衡常数 $\kappa_{V_O^\cdot} = [V_A''] [V_B'''] [V_O^\cdot]^3$ 不变, B 位空位浓度增大必使氧空位浓度降低^[27], 从而减小了氧空位对畴壁的钉扎作用 (矫顽场 E_c 减小), 畴壁翻转更容易, 也使压电性能增强. 综上所述, 分析 $x = 0.01$ 和 0.02 两个样品的压电性能时, 缺陷类型发生显著变化, 缺陷起主导作用, 因而 d_{33} 与 $P_r \varepsilon_r$ 的变化不一致; 而分析低浓度 Sm 掺杂 ($x \leq 0.01$) 的样品和高浓度 Sm 掺杂 ($x \geq 0.02$) 样品时, 缺陷类型未发生显著变化, 缺陷不起主导作用, 因而 d_{33} 与 $P_r \varepsilon_r$ 的变化一致. 值得一提的是, 在低浓度和高浓度 Sm 掺杂的样品中, 尽管缺陷不起主导作用, 但其对压电性能的影响是毋庸置疑的. 在低浓度掺杂样品中, B 位空位的存在有利于压电性能增强, B 位空位浓度随 x 增大而升高, $x = 0.01$ 样品中 B 位空位浓度最高, 因此该样品给出最高的压电系数. 而在高浓度掺杂样品中, 缺陷以 A 位相关缺陷为主, B 位空位浓度较低, 结合该样品压电系数大幅下降的事实, 推测该体系中部分 A 位空位与氧空位已经结合形成了缺陷偶极子, 可能由于缺陷偶极子浓度极低因此在电滞回线上并未体现出来. 随着 x 进一步增大, 压电系数进一步减小, 这与越来越多的缺陷偶极子形成有关.

4 结 论

本研究用固相反应法制备了 B 位空位补偿型的钐掺杂非准同型相界组分 PZT(54/46) 陶瓷, 获得了最优压电性能 $d_{33} = 572 \text{ pC/N}$, 与 A 位空位补偿型同组分压电陶瓷性能 ($d_{33} = 590 \text{ pC/N}$) 相近, 压电性能较未掺杂样品增强了一倍. XRD 表明所有陶瓷为纯钙钛矿相, 掺杂诱导了三方-四方

(R-T) 相变, 准同型相界位于 Sm 掺杂量 $x = 0.01$ — 0.02 , 电学测量结果显示 MPB 附近两个样品都有优异的介电和铁电性能, 但其压电性能差别很大. PALS 结果表明, $x \leq 0.01$, 样品中同时含有 A 位空位与 B 位空位, 且 B 位空位浓度随 x 增大而增大; $x \geq 0.02$, 样品中以 A 位相关缺陷为主, B 位空位浓度较低. CDBS 结果进一步证实 $x = 0.01$ 和 0.02 中 B 位空位浓度分别是该体系中最高和最低的. $x = 0.01$ 获得的最优压电性能与其中较高浓度的 B 位空位有关, B 位空位可稀释 A 位空位浓度, 降低 A 位空位与氧空位形成缺陷偶极子的几率, 且可降低氧空位浓度, 促进畴壁运动, 从而使压电性能增强. 本研究指出 B 位空位也可以对压电性能起促进作用, 这对通过缺陷工程增强陶瓷的压电性能具有一定的指导作用. 本研究涉及的陶瓷 $x\text{Sm-PZT}(54/46)$ 为非弛豫体系, 根据文献^[14], B 位空位可以增强弛豫性, 进而对弛豫型压电陶瓷的压电性能产生影响, 未来将针对弛豫体系进一步研究 B 位空位对压电性能的可能影响.

参考文献

- [1] Jaffe B, Roth R S, Marzullo S 1954 *J. Appl. Phys.* **25** 809
- [2] Yan Y, Li Z, Jin L, Du H, Zhang M, Zhang D, Hao Y 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 38517
- [3] Li F, Lin D, Chen Z, Cheng Z, Wang J, Li C, Xu Z, Huang Q, Liao X, Chen L, Shrout T R, Zhang S 2018 *Nat. Mater.* **17** 349
- [4] Fang Z, Tian X, Zheng F, Jiang X, Ye W, Qin Y, Wang X, Zhang Y 2022 *Ceram. Int.* **48** 7550
- [5] Guo Q, Li F, Xia F, Gao X, Wang P, Hao H, Sun H, Liu H, Zhang S 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 43359
- [6] Seshadri S B, Nolan M M, Tutuncu G, Forrester J S, Sapper E, Esteves G, Granzow T, Thomas P A, Nino J C, Rojac T, Jones J L 2018 *Sci. Rep.* **8** 4120
- [7] Gao B, Yao Z, Lai D, Guo Q, Pan W, Hao H, Cao M, Liu H 2020 *J. Alloys Compd.* **836** 155474
- [8] Yan P, Qin Y, Xu Z, Han F, Wang Y, Wen Z, Zhang Y, Zhang S 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 54210
- [9] Guo Q, Hou L, Li F, Xia F, Wang P, Hao H, Sun H, Liu H, Zhang S 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 7428
- [10] Qin Y, Yan P, Han F, Zhang Y, Lü Z, Zhou C 2022 *J. Alloys Compd.* **891** 161959
- [11] Li C, Xu B, Lin D, Zhang S, Bellaiche L, Shrout T R, Li F 2020 *Phys. Rev. B* **101** 140102
- [12] Peng G, Zheng D, Cheng C, Zhang J, Zhang H 2017 *J. Alloys Compd.* **693** 1250
- [13] Cheng C, Zheng D Y, Peng G G, Hu S M, Zhang H, Zhang J 2016 *J. Mater. Sci.* **28** 1624
- [14] Kim T Y, Jang H M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3824
- [15] Garcia-Zaldivar O, Pelaiz-Barranco A, Guerra J D S, Mendoza M E, Calderon-Pinar F, Hall D A 2011 *Physica B* **406** 1622

- [16] Pandey A H, Gupta S M 2020 *Mater. Sci. Eng., B* **253** 114495
- [17] Damjanovic D 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 2663
- [18] Li Z, Thong H C, Zhang Y F, Xu Z, Zhou Z, Liu Y X, Cheng Y Y S, Wang S H, Zhao C, Chen F, Bi K, Han B, Wang K 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2005012
- [19] Keeble D J, Singh S, Mackie R A, Morozov M, McGuire S, Damjanovic D 2007 *Phys. Rev. B* **76** 144109
- [20] Asoka-Kumar P, Alatalo M, Ghosh V J, Kruseman A C, Nielsen B, Lynn K G 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2097
- [21] Xiong T, Gao C B, Chen X L, Zhou X Y, Weng H M, Cao F Y, Ye B J, Han R D, Du H J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6946 (in Chinese) [熊涛, 高传波, 陈祥磊, 周先意, 翁惠民, 曹方宇, 叶邦角, 韩荣典, 杜淮江 2009 *物理学报* **58** 6946]
- [22] Qin M, Gao F, Cizek J, Yang S, Fan X, Zhao L, Xu J, Dong G, Reece M, Yan H 2019 *Acta Mater.* **164** 76
- [23] Chakrabarti M, Bhowmick D, Sarkar A, Chattopadhyay S, Dechoudhury S, Sanyal D, Chakrabarti A 2005 *J. Mater. Sci.* **40** 5265
- [24] Čížek J, Melikhova O, Procházka I, Kuriplach J, Kužel R, Brauer G, Anwand W, Konstantinova T E, Danilenko I A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 024116
- [25] Li K, Sun E, Zhang Y, Song Z, Qi X, Sun Y, Li J, Yang B, Liu J, Cao W 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 2426
- [26] Bellaiche L, Íñiguez J, Cockayne E, Burton B P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 014111
- [27] Zhu W, Fujii I, Ren W, Trolier-McKinstry S 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 2906

Analysis of defects in *B*-vacancy compensated Sm-doped PZT(54/46) ceramics and their influences on piezoelectric properties*

Yang Jing^{1)†} Feng Shao-Rong¹⁾ Zhang Tao^{2)‡} Niu Xu-Ping¹⁾ Wang Rong¹⁾
Li Min¹⁾ Yu Run-Sheng³⁾ Cao Xing-Zhong³⁾ Wang Bao-Yi³⁾

1) (*College of Science, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710600, China*)

2) (*College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710600, China*)

3) (*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 28 November 2023; revised manuscript received 3 January 2024)

Abstract

Rare earth doping, especially samarium (Sm) doping is considered as an effective way to obtain high piezoelectricity by increasing local structure heterogeneity in Pb-containing ABO_3 perovskite ceramics. Defects play an significant role in determining piezoelectric properties in aliovalent ion doping systems. In order to obtain an insight into the effect of defects, especially *B*-site vacancies on piezoelectricity, Sm-doped PZT(54/46) ceramics compensated by *B*-site vacancies are fabricated by conventional solid state reaction method. The influence of defects on piezoelectric properties is studied by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), coincidence Doppler broadening spectroscopy (CDBS), and conventional methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), electrical performance testing on dielectricity, ferroelectricity and pizelectricity. The XRD results show that all ceramics crystallize in a pure perovskite phase, Sm^{3+} doping causes a transformation from the rhombohedral to tetragonal phase and the morphotropic phase boundary (MPB) lies near Sm^{3+} doping content $x = 0.01-0.02$. Electrical performance testing results indicate that with the increase of x , all of the dielectricity, ferroelectricity and pizelectricity first increase and then decrease, the sample with $x = 0.01$ and 0.02 exhibit similar excellent dielectricity and ferroelectricity, while their pizelectricity differs greatly, the optimal piezoelectric coefficient $d_{33} = 572$ pC/N (nearly double that of undoped sample) is obtained in the sample with $x = 0.01$. The PALS results show that Sm doping leads the defect types to change from the coexistence of *A*-site and *B*-site vacancies for $x \leq 0.01$ to mainly *A*-site related defects for $x \geq 0.02$. The CDBS results further verify that the concentration of *B*-site vacancies is highest for $x = 0.01$ and lowest for $x = 0.02$. It is inferred that the high pizelectricity for $x = 0.01$ is related to its high concentration of *B*-site vacancies, which can dilute the number of *A*-site vacancies and oxygen vacancies, reducing the chance of forming defect dipoles between an *A*-site vacancy and an oxygen vacancy, facilitating domain wall motion, and enhancing piezoelectricity. This study indicates that *B*-site vacancies can enhance piezoelectricity to some extent, which will provide some guidance for defect engineering.

Keywords: PZT ceramics, positron annihilation, vacancies

PACS: 77.84.Cg, 78.70.Bj, 61.72.jd

DOI: 10.7498/aps.73.20231872

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12075189, 11605133, 12004300, 11974275), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2018M643813XB), and the Key Joint Funds of Shaanxi Province, China (Grant No. 2021JML-05).

† Corresponding author. E-mail: yangjing10@xust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: tzhang@xust.edu.cn



*B*位空位补偿型钐掺杂PZT(54/46)陶瓷中的缺陷分析及其对压电性能的影响

杨静 冯少蓉 张涛 牛旭平 王荣 李敏 于润升 曹兴忠 王宝义

Analysis of defects in *B*-vacancy compensated Sm-doped PZT(54/46) ceramics and their influences on piezoelectric properties

Yang Jing Feng Shao-Rong Zhang Tao Niu Xu-Ping Wang Rong Li Min Yu Run-Sheng Cao Xing-Zhong Wang Bao-Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 077701 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231872

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231872>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用正电子湮没技术研究钾掺杂钨合金中的缺陷

Study of defects in potassium-doped tungsten alloy by positron annihilation technique

物理学报. 2020, 69(9): 096103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191792>

用正电子湮没技术研究H/He中性束辐照钨钾合金中缺陷的演化

Defects in H/He neutral beam irradiated potassium doped tungsten alloy by positron annihilation technique

物理学报. 2021, 70(16): 167803 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210438>

正电子湮没谱学在金属材料氢/氦行为研究中的应用

Research progress of hydrogen/helium effects in metal materials by positron annihilation spectroscopy

物理学报. 2020, 69(17): 177801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200724>

碳离子注入金刚石制备氮空位色心的机理

Generation of shallow nitrogen-vacancy centers in diamond with carbon ion implantation

物理学报. 2022, 71(18): 188102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220794>

H⁺离子辐照Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ}超导层中的缺陷演化

Defect evolution in Y_{0.5}Gd_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} superconducting layer irradiated by H⁺ ions

物理学报. 2022, 71(23): 237401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221612>

晶粒尺寸对钙钛矿型压电陶瓷压电性能的影响

Grain size effect on piezoelectric performance in perovskite-based piezoceramics

物理学报. 2020, 69(21): 217704 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201079>