

掺杂对 PZT 陶瓷性能的影响

周丽萍 耿启壮 赵鑫宇 陈文婧 张杨*

巢湖学院化学与材料工程学院, 巢湖学院新型功能材料与精细化学品研究所, 安徽 合肥 238000

[摘要]在功能陶瓷的队伍中, 压电陶瓷是非常重要的一类成员, 应用于工业、军事、科技、医疗等领域。文中从改性机理开始讨论, 叙述了不同掺杂元素和掺杂位置对 PZT 陶瓷压电、铁电性能等性能的影响, 并对其发展方向进行了展望。

[关键词]PZT 压电陶瓷; 掺杂元素; 掺杂位置; 压电性能; 铁电性能

DOI: 10.33142/ec.v4i6.3844

中图分类号: TM22

文献标识码: A

Effect of Doping on Properties of PZT Ceramics

ZHOU Liping, GENG Qizhuang, ZHAO Xinyu, CHEN Wenjing, ZHANG Yang*

Chaohu University Chemistry and Materials Engineering School, Chaohu University New Functional Materials and Fine Chemicals Institute, Hefei, Anhui, 238000, China

Abstract: Piezoelectric ceramics are very important members in the functional ceramics team, which are used in industry, military, science and technology, medical and other fields. The influence of different doping elements and doping positions on the piezoelectric and ferroelectric properties of PZT ceramics is discussed and the development direction of PZT ceramics is prospected.

Keywords: PZT piezoelectric ceramics; doping elements; doping position; piezoelectric properties; ferroelectric properties

引言

19 世纪 80 年代初, 居里兄弟首先发现电气石的压电效应, 从此开始了压电学的历史^[1-3]。此后便一直发展 BaTiO₃ 压电陶瓷, 直到 20 世纪中叶, 美国 B. Jaffe 等人发现了比 BaTiO₃ 压电性更优越的 PZT 压电陶瓷, 促使压电器件的应用研究又向前推进了一大步^[4-6]。由于以 PZT 为核心的铅基压电陶瓷具有良好的性能, 在海底勘探、航空航天、医疗产品、通信、交通、资源勘探等领域的实践中表现优异, 所以铅基压电陶瓷得到了快速的发展。但伴随着出现更严重的问题, 例如, 铅是一种有毒物质, 在工作温度超过 400℃时, 会有铅蒸气挥发出来。铅蒸气作为有毒物质存在在大氣中, 在给实验人员的身体带来危害的同时, 更会给环境带来污染。随着环保观念意识加强, 越来越多的国家开始禁止生产制造和使用含铅的电子器件, 但是铅基压电陶瓷在压电陶瓷这类功能陶瓷上的发展依旧不容小觑。

1 改性机理

在对 PZT 掺杂与改性的过程中, 研究人员发现, 并非所有的元素都可以掺杂进入体系中, 从而达到预期的性能与目的。掺杂是尽可能的达到预期性能的同时, 保证 PZT 最基本的构型^[7-8]。

掺杂在价态和离子半径层面可分为四个部分: 等价掺杂、高价掺杂、低价掺杂和复合掺杂。

表 1 PZT 陶瓷掺杂类型与内容

掺杂类型	掺杂内容
等价掺杂	掺杂进入体系离子的价态和半径与 A 位或 B 位相近, 从而替代并且形成固溶体。
高价掺杂	掺杂进入体系离子的价态和半径比原 A 位或 B 位的高, 从而替代并且形成固溶体。
低价掺杂	掺杂进入体系离子的价态和半径比原 A 位或 B 位的低, 从而替代并且形成固溶体。(可分为硬性掺杂和受主掺杂)
复合掺杂	一方面指用化合价变化的离子进行置换, 这类掺杂离子不仅能产生 A 位的施主掺杂, 还可以产生氧缺位的受主掺杂; 另一方面指两种或更多种类不同价态离子以不同的掺杂方式对压电材料进行掺杂改性。

综合大量实验和理论分析发现, 对于掺杂改性, 影响性能较为显著的一方面是改变晶体结构, 包括改变晶粒尺寸和致密度; 另一方面是电畴的影响。

2 铈元素的掺杂对 PZT 各性能的影响

铈、镧、钕三种元素是 PZT 掺杂元素中的常见元素, 以铈元素作为代表, 综合论述铈元素对 PZT 各性能的影响^[9-10]。

研究人员用铈对 PSZT 进行掺杂时发现,不同铈含量对材料相组成的影响不大,且均保持钙钛矿结构。通过 SEM 观察材料表面形貌时发现,铈的掺杂会使晶粒有所减小,适量的铈含量会对晶粒的长大起协同作用,而过量铈元素的加入会抑制晶粒的生长。

通过数据分析可以得出,当铈元素掺杂量在 0.4%mol 时,材料会有最小的介电常数与介电损耗。

温度方面,在低温段($<70^{\circ}\text{C}$)时,加入的铈元素会使材料的温度稳定性下降,尤其在铈元素掺杂量大于 0.4%mol 后,相对介电常数会随着温度的升高而变大,同时,铈元素的加入也降低了材料的居里温度点。

压电性能方面,研究人员发现,压电常数 d_{33} 与机电耦合系数 K_p 都呈现出先增大后减小的趋势,在铈元素掺杂量在 0.4% (摩尔分数) 处达到最高值。当铈元素掺杂量在 0.2%mol 时,机械品质因数 Q_m 达到最大,随着铈元素含量的增多而急剧减小。

分析原因可以得出,铈作为掺杂元素存在时有 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种形式,当铈元素掺杂量在 0.4%mol 以下时, Ce^{3+} 会占据 ABO_3 钙钛矿结构中的 A 位,形成软性掺杂。当铈元素掺杂量在 0.4%mol 以上时,部分 Ce^{4+} 会取代 ABO_3 中 B 位的 Zr^{4+} 和 Ti^{4+} ,形成氧空位。

铁电性能方面,当铈元素掺杂量在 0.4%mol 时,具有最大的剩余极化强度与最大的矫顽场强度。

3 掺杂元素在 PZT 中的位置对 PZT 各性能的影响

ABO_3 型钙钛矿结构的晶体中有两种位置可被替代,分别为 A 位和 B 位,其中离子半径较大的 A 位离子占据六面体的点阵位置,而半径较小的 B 位离子占据的则是晶胞中心的位置。

研究人员采用固相烧结法分别制备了 A 位和 B 位掺杂的 PZT 压电陶瓷,采用 XRD 对两体系的相结构进行分析,研究 A 位和 B 位掺杂量对陶瓷体系介电性能和压电性能的影响。实验表明,无论 A 位掺杂还是 B 位掺杂,均表现出单一的钙钛矿结构。然而,A 位掺杂的准同型相界向富铈区移动,而 B 位掺杂的准同型相界则向富钛区移动。此外,当 A 位和 B 位等量掺杂时,A 位掺杂的介电和压电性能要优于 B 位掺杂。两种组分都具有典型的介电弛豫性,A 位掺杂的居里温度要高于 B 位掺杂,且热稳定性要比 B 位掺杂好。

4 结语

压电陶瓷作为重要的功能材料之一,它优异的压电、介电、光电和铁电等电学性能在各个方面都有着广泛的应用。通过理论研究和实验,研究人员可以精准地找到影响性能的因素,从而起到提高各性能的目的。

PZT 作为铅基压电陶瓷的代表,受到了不同研究方向褒贬不一的评价。目前人们已经意识到铅基器件对于环境的损害,并且研究人员正致力于发展不同方向的无铅压电陶瓷,例如铋酸钾钠(KNN)压电陶瓷等。我们相信,通过不断探索研究,一定可以开发出适用于工业化的环境友好型功能陶瓷。

基金项目:安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2018A0458),巢湖学院科研启动资金项目(KYQD-201714),国家级大学生创新训练项目(202010380016),皖维科技创新孵化项目(WWFH-202021,WWFH-202022)

[参考文献]

- [1]张福学,王丽坤等.现代压电学(下册)[M].北京:科学出版社,2002.
- [2]Galassia C,Roncar E,Capiani C.Processing and characterization of high Q_m ferroelectric ceramics[J].Euro Ceram Soc,1999,19(4):1237-1241.
- [3]雷淑梅,匡同春,白晓军等.压电陶瓷材料的研究现状与发展趋势[J].佛山陶瓷,2005,15(3):36-39.
- [4]Y Saito,H Takao,T Tani,T Nonoyama,K Takatori,T Homma,T Nagaya, M Nakamura.Lead-free piezoceramics[J].Nature,2004,31(432):84-87.
- [5]贾宝贤,边文凤,赵万生等.压电超声换能器的应用与发展[J].压电与声光,2005,27(2):131-135.
- [6]G L Messing,S Trolier McKinstry,E M Sabolsky,et al.Critical reviews in solid state and Material[J].Science,2004,29(2):45-96.
- [7]凌志远,邱文辉,王科. Sb_2O_3 掺杂对 PZT 压电陶瓷微观结构与性能的影响[J].电子元件与材料,2005,11(8):34-37.
- [8]李飞,张树君,徐卓.压电效应——百岁铁电的守护者[J].物理学报,2020,69(21):73-85.
- [9]阳攀,王五松,雷涛.Mn 含量对 Al 掺杂 PMN-PMS-PZT 陶瓷介电性能的影响[J].中国陶瓷,2020,12(1):41-46.
- [10]陈亚波,张洋洋,姜胜林等.铈掺杂对 PZT 压电陶瓷性能的影响[J].功能材料,2008,24(3):379-381.

作者简介:周丽萍(2000-),女,巢湖学院大三学生,无机非金属材料工程专业。

通信作者:张杨(1982-),男,副教授,博士,主要从事功能陶瓷的制备及器件研究。