

PZT 陶瓷材料低温相变的内耗测量 *

戴玉蓉 包鹏 沈惠敏 朱劲松 王业宁

(南京大学物理系固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

摘 要 通过差热分析 (DSC)、内耗以及 Young's 模量等测量了 PZT 铁电陶瓷材料的相变行为. 结果表明, 在 261 和 225 K 各出现一个内耗峰. 前者与 DSC 探测到的峰温一致, 对应于从四方到单斜的一级相变; 后者峰形不对称, 对应的 Young's 模量有突变, 但在 DSC 上无反映, 这可能与界面的运动有关, 即与相变的稳态内耗有关.

关键词 铁电体, 相变, 内耗, Young's 模量, 差热分析

中图分类号 O469, O482.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)11-1167-03

INTERNAL FRICTION MEASUREMENT OF LOW-TEMPERATURE PHASE TRANSITIONS IN PZT CERAMICS

DAI Yurong, BAO Peng, SHEN Huimin, ZHU Jinsong, WANG Yening

National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093

Correspondent: DAI Yurong, Tel: (025)3593202, E-mail: wyn@netra.nju.edu.cn.

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50171034)

Manuscript received 2003-07-09

ABSTRACT A bulk thermodynamics study of lead zirconate titanate ferroelectric $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ is performed through internal friction, Young's modulus and differential scanning calorimetry (DSC) measurements. Two internal friction peaks are observed near 261 K and 225 K. The former correlates with an enthalpy change revealed by DSC data and is ascribable to a first-order tetragonal to monoclinic phase transition. The latter (225 K), however, showing asymmetric line shape together with a dramatic decrease in Young's modulus, might correspond to a phase transition associated with the motion of domain walls.

KEY WORDS ferroelectrics, phase transition, internal friction, Young's modulus, differential scanning calorimetry (DSC)

PZT 陶瓷由于在准同型相界附近的优良压电性能, 成为应用最广的一种压电陶瓷材料. 但是其准同型相界附近机电响应性能提高的物理起因一直不是很清楚, 所以这个问题长期以来一直吸引着材料科学家和物理学家的广泛关注.

早期, 人们认为该相界附近三方相和四方相可以稳定共存, 其中较多存在的极化方向提高了 PZT 陶瓷在准同型相界附近极化的有效性, 这就是好的介电和压电性能的起因^[1]. 但是 Mishra 等^[2]与 Kakegawa 等^[3]的研究否定了这种观点; Noheda 等^[4,5]通过变温 XRD 测量, 在 PZT($\text{Pb}_6\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, $x=0.52$ 和 0.50) 中分别

在 250 和 200 K 附近发现了四方到单斜相的相变; Ragini 等^[6]通过变温共振频率、变温 XRD 及变温 TEM 观察, 证实了在 PZT ($x=0.52$) 样品中, 低温下存在着四方到单斜的相变, 且在 210 K 附近发现了另一晶胞发生加倍的相变, 这是一个高温单斜到低温单斜的相变. 现在一般认为准同型相界附近极化是相对不稳的, 单斜相对于相界附近强的机电响应起着最重要的作用, 因此, 对于单斜相稳定性的研究相当重要.

为了研究准同型相界附近 PZT 陶瓷材料在低温下的结构以及相变行为, 本工作利用 DSC 及内耗仪对 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 在室温以下随温度变化的行为进行了测试.

1 实验方法

采用传统的固相反应法制备了 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 样品, 原料为 PbO , ZrO_2 , TiO_2 (纯度均为 99%). 预烧温

* 国家自然科学基金资助项目 50171034

收稿日期: 2003-07-09

作者简介: 戴玉蓉, 女, 1974 年生, 博士后

度为 1253 K, 烧结温度为 1423 K. 用该工艺制备的 PZT 多晶陶瓷呈黄色, 具有典型的陶瓷质地. X 射线衍射分析表明样品为纯钙钛矿相, 四方结构.

利用 PJ-I 型音频内耗仪, 采用自由衰减法探讨了该材料在室温以下的相变内耗的行为和机制. 实验用样品的尺寸为 42 mm × 5 mm × 0.4 mm, 并用真空镀膜机将样品两面镀 Ag.

2 实验结果及分析

图 1 给出了 PZT 陶瓷材料升、降温的 DSC 曲线. 从图可见, 无论在升温还是降温曲线上均只看到一个峰. 吸热峰大约在 270 K, 放热峰在 254 K, 有热滞后, 表明发生了一级相变. 对于一级相变, 有二相自由能均为极小的温区, 即在 T_0 与 T_0^* 之间 (T_0 为降温时相变的结束温度, T_0^* 为升温时相变的结束温度). 二相自由能相等的温度为 T_C , 从 Landau 理论可知

$$T_C = T_0^* - \frac{T_0^* - T_0}{4}$$

由此可得, $T_C \approx 266$ K. 这与文献 [7] 报道的从四方到单斜的转变温度 (263 K) 基本一致, 可见它们是相对应的. 但是没有测出与单斜到有超晶格出现的单斜相对应的吸(放)热峰, 这表示这两相的自由能相差不大.

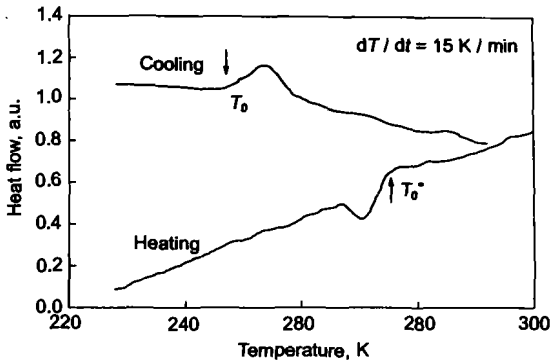


图 1 升、降温过程中的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of PZT for both heating and cooling runs

内耗及 Young's 模量随温度变化的实验结果如图 2 所示, 温度范围为 160—280 K, 升温速率 $\dot{T}=1$ K/min. 在内耗测量的同时, 通过

$$E = 0.946 \frac{ml^5}{bh^3} f^2 \times 10^{-7} \quad (\text{kg/mm}^2)$$

可得 Young's 模量的变化 [8]. 其中, m 为样品的质量, g ; l, b 和 h 分别为样品的长、宽和厚, mm; f 为共振频率, Hz.

图中出现了两个内耗峰, 分别位于 225 K (P_1) 和 261 K (P_2), 相应 Young's 模量的变化也有两个异常 (M_1 和 M_2). 而且 $P_2(M_2)$ 的温度与 DSC 结果 ($T_C=266$ K) 一

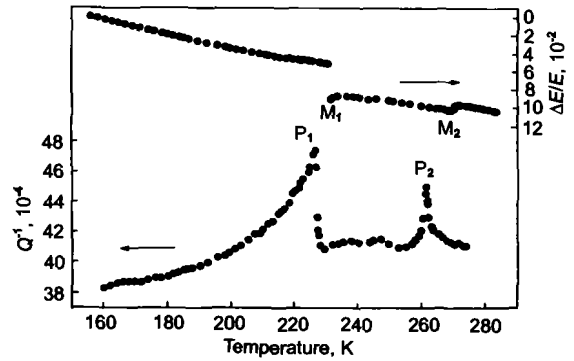


图 2 内耗及 Young's 模量随温度的变化

Fig.2 The internal friction Q^{-1} and relative Young's modulus $\Delta E/E$ of PZT vs temperature from 160 K to 290 K (during heating rate $\dot{T}=1$ K/min)

致. P_1 峰的峰温与文献 [7] 报道的出现超晶格的温度也基本一致.

由图中可以看出, P_1 的形状不对称, 其低温端有着较高的背景内耗, 随着温度的上升, 在低温端 Q^{-1} 缓慢上升, 而其高温端随着温度的升高迅速下降. 根据 XRD 和电镜分析结果 [9], 本文作者认为, 这个峰型可能与超晶格出现后界面的运动有关, 因为超晶格的出现表明有更多畴界出现. 当从低温接近 T_c (266 K) 时, 畴界密度增加, 而且低温下被冻结的畴的动性开始增加, 因此内耗峰逐渐上升. 而当接近相变结束温度时, 畴界消失, 界面 (包括相界面与畴界面) 运动也随之迅速消失, 从而导致了 P_1 峰的不对称. 因此, P_1 峰的低温端可能与子相的界面运动有关. 接近相变点时, 有更多的畴界, 且界面易动 [10]. 另外, P_1 峰高温端的迅速下降也可能与稳态内耗的贡献有关. 弛豫时间与内耗分别为

$$\tau = \tau_0 e^{-B/(T-T_f)}$$

$$Q^{-1} = \Delta_m [\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)]$$

式中, T_f 为相变结束温度, Δ_m 为机械弛豫强度, ω 为角频率. 当 $T \rightarrow T_f$ 时, $Q^{-1} \rightarrow 0$. 同时, 由于伴随着界面的消失, 因而导致了内耗的快速下降.

图 2 中的 P_2 峰对应于从单斜到四方 (升温过程) 的一级相变. 该结果与文献 [4—7] 报道的通过其它手段 (如介电等) 得到的结果一致. P_2 的峰宽介于相变的起始温度和结束温度之间, 且它的形状对称, 本文作者认为它对应于相变的瞬态内耗.

温度对单位时间转变量的贡献为

$$\frac{T - T_s}{T_f - T_s} dM$$

其中, T_s 为相变的起始温度, dM 为最大的单位时间转变量. 则在相变温区为 $T_f - T_s$ 的变温过程中的转变量为

$$\left[1 - \left(\frac{T - T_s}{T_f - T_s}\right)\right] \cdot \frac{T - T_s}{T_f - T_s} dM = \frac{(T_f - T)(T - T_s)}{(T_f - T_s)^2} dM$$

因而, 可用以下方程来描述 P_2 峰的内耗机制 (背景已被扣除)

$$Q^{-1} = A \frac{(T - T_s)(T_f - T)}{(T_f - T_s)^2} \frac{dM}{dT} \frac{\dot{T}}{f}$$

当 T 为 T_s 或 T_f 时, $dM/dT=0$, 同时内耗 $Q^{-1}=0$. 显然, 当 $T_{\text{peak}} = (T_s + T_f)/2$ 时

$$\frac{\partial^2 Q^{-1}}{\partial T^2} \Big|_{T=(1/2)(T_s+T_f)} = -2 < 0$$

此时, Q^{-1} 有最大值.

与 P_2 相应的 M_2 约有 1.1% 的变化. M_2 的最小值与 P_2 峰所对应的温度并不完全一致, 这可能是由于母相和子相的模量不同, 以及本工作所测得的模量与两相的转变量有关.

3 结论

通过 DSC 及内耗实验对 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 陶瓷样品在低温下的相变机制进行了研究. 实验表明, 在 261 和

225 K 分别出现了内耗峰. 前者与 DSC 结果一致, 对应着从四方到单斜的一级相变, 其形状对称, 为瞬态内耗的贡献; 后者峰形不对称, 在 DSC 实验中无反映, 它与超晶格出现后的界面运动有关, 属相变的稳态内耗, 同时也与界面运动的弛豫有关.

参考文献

- [1] Isupov V A. *Solid State Commun*, 1975; 17: 1331
- [2] Mishra S K, Singh A P, Pandey D. *Appl Phys Lett*, 1996; 69: 1707
- [3] Kakegawa K, Matsunaga O, Kato T, Sasaki Y. *J Am Ceram Soc*, 1995; 78: 1071
- [4] Noheda B, Cox D E, Shirane G, Gonzalo J A, Cross L E, Park S E. *Appl Phys Lett*, 1999; 74: 2059
- [5] Noheda B, Gonzalo J A, Cross L E, Guo R, Park S E, Cox D E, Shirane G. *Phys Rev*, 2000; 61B: 8687
- [6] Ragini, Mishra S K, Pandery D, Lemmens H, Tendeloo G V. *Phys Rev*, 2001; 64B: 054101
- [7] Noheda B, Cox D E, Shirane G, Guo R, Cross L E. *Phys Rev*, 2000; 63B: 014103
- [8] Nowick S, Berry B S. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. New York: Academic Press, 1972: 628
- [9] Dai Y R, Bao P, Shen H M, Su D, Zhu J S, Wang Y N. *Appl Phys Lett*, 2003; 82: 109
- [10] Arlt G, Pertsev N A. *J Appl Phys*, 1991; 70: 2283