

Bi掺杂的PLZT陶瓷水热制备与性能研究

何聚¹,黄志永¹,陈杰²

(1.黄山学院信息工程学院,安徽黄山245021;2.湖北汽车工业学院理学部,湖北十堰442002)

摘要:通过水热合成法制备了 $Pb_{0.91}(La_{1-x}Bi_x)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O_3$ 陶瓷。采用XRD和阻抗分析仪分别对陶瓷进行物相分析和介电性能的研究。结果表明,制备得到的PLZT是纯四方相晶体。随Bi掺杂浓度增大,相变温度升高,介电常数变化,存在弥散相变。

关键词:铌钛酸锆铅(PLZT);水热合成;电光陶瓷;弥散相变;介电常数

中图分类号:TQ174.758.22 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-447X(2008)05-0020-03

1 引言

铌钛酸锆铅 $[Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x}O_3]$,简称PLZT]是一类具有优异电光性能的透明铁电陶瓷,在电场作用下,呈现很好的电光效应和光致伸缩效应,广泛应用于光开关、传感器、驱动器等领域。^[1]其中La掺杂量和Zr/Ti比都对PLZT陶瓷的电光性能影响很大,因此掺杂成为改变PLZT性能的重要手段。^[2]在PLZT制备方法中,水热法除具有合成温度低、纯度高、粉粒均匀、陶瓷烧成温度低等优点,还可实现多粒子掺杂,在电子陶瓷领域得到广泛和深入研究。^[3]本实验利用水热法合成具有电光性能的 $Pb_{0.91}(La_{1-x}Bi_x)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O_3$ ($x=0.0,0.2,0.4,0.6,0.8$),深入讨论了Bi掺杂对PLZT陶瓷介电等性能影响。

2 实验过程

用高纯去离子水把硝酸氧锆、硝酸铌、醋酸铋和醋酸铅按比例配成水溶液,同时把钛酸丁酯配制成乙醇溶液。混合5种金属离子溶液,得到原料混

和液的前驱体。加入浓度 $4mol\cdot L^{-1}$ 的KOH后装入高压釜中,经 $200^\circ C$ 水热反应10小时后得到纳米粉浆体,进行过滤、洗涤,干燥得PLZT晶粉。粉体经干压成薄片型(直径10mm),在 $1120^\circ C$,通氧烧结2小时得到PLZT电光陶瓷。

物相分析采用X射线衍射仪(D/MAX2500型),射线为Cu靶 $K\alpha$,室温下布拉格角 2θ 扫描范围为 $10^\circ-80^\circ$,扫描速率为 $2^\circ/min$ 。介电性能测试采用精密阻抗分析仪(PIA65000型),室温下测量,频率为10kHz。

3 结果与讨论

3.1 X射线衍射结果分析

图1为不同Bi掺杂的 $Pb_{0.91}(La_{1-x}Bi_x)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O_3$ ($x=0.0,0.2,0.4,0.6,0.8$)陶瓷样品的X射线衍射结果,从图中尖锐单衍射特征峰可知样品已经晶化,为纯钙钛矿相,没有焦绿石相出现。对所有衍射峰及晶面间距进行指标化,晶格常数进行精细化后通过计算机程序POWDER计算,结果表明,室温下样品为纯四方晶体,Bi的加入基本未改变其相结构。一

收稿日期:2008-09-12

基金项目:安徽省教育厅自然科学基金资助(KJ2008B113ZC),黄山学院科研基金资助(2006xkj004)

作者简介:何聚(1978-),安徽铜陵人,黄山学院信息工程学院讲师,研究方向为纳米材料。

小部分衍射峰有变化可能是因为 Bi 的加入和晶粒大小的改变。

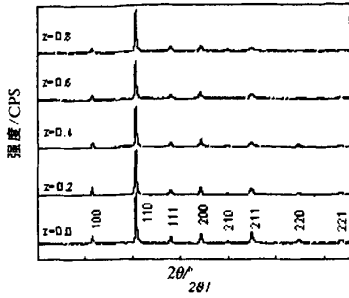


图 1 室温下 Bi 掺杂的 PLZT 的 XRD 图谱

晶格常数和晶胞体积如表 1 所示。晶粒的平均粒径根据谢乐公式： $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$ [9] (其中, D 为晶粒的粒径, k 为仪器常数取 0.89, λ 为 X 射线的波长, 取 1.5418 Å, β 为半峰宽减去 0.2 后化成的弧度值, θ 为衍射角) 计算, 得到了不同 Bi 掺杂的 PLZT 平均粒径。

表 1 Pb_{0.91}(La_{1-z}Bi_z)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O₃ 的晶格常数, 晶胞体积 V、平均粒径 P 及密度 ρ

Z	四方相			V	P/nm	ρ/gcm ⁻³
	a	c	c/a			
0.0	4.0086	4.0123	1.0009	64.52	12.03	7.34
0.2	4.0124	4.0245	1.0030	64.78	16.32	7.79
0.4	4.0302	4.0584	1.0070	65.72	15.84	7.82
0.6	4.0412	4.0753	1.0084	67.24	17.68	7.94
0.8	4.0736	4.0711	0.9994	67.03	18.96	7.85

从表 1 和图 2 可知, 随着 Bi 含量的增加, 晶胞常数比值 c/a 值增大, 钙钛矿结构的四方化程度增加, 晶胞体积增大, 然而当 Z ≥ 0.6 以后, La³⁺ 量的减少, c/a 值变小, 四方化程度降低, 晶胞体积稍有减少。这可能因为 Bi 掺杂引起了材料中晶格发生畸变, 导致材料晶格常数和晶胞体积发生改变。

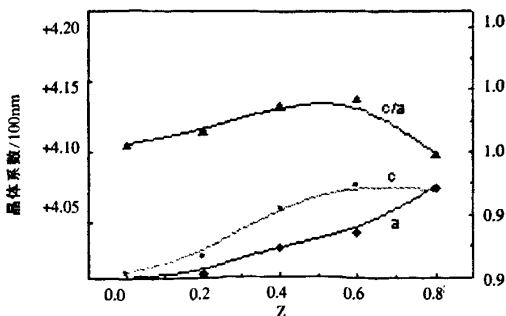


图 2 不同 Bi 掺杂的 PLZT 的晶格常数变化曲线

3.2 介电性能测试结果分析

图 3 表示 Pb_{0.91}(La_{1-z}Bi_z)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O₃ (z = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) 在 10kHz 频率下的介电常数 ε 随温度的变化关系曲线图。

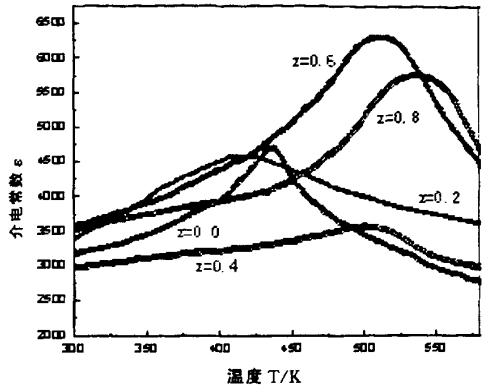


图 3 10kHz 频率下不同 Bi 掺杂的 PLZT 的介电常数变化曲线

如图 3 可知, 介电常数随温度升高到达最大值 ε_{max} 然后下降, 表明 PLBZT 的相变发生在室温到 600K 之间。峰的加宽与晶粒尺寸有关, 晶粒变小, ε_{max} 降低, 并且相变与扩散类型有关, 钙钛矿结构的无序性也对峰的加宽有影响。[9]

在 PLZT 的 ABO₃ 结构中, A 空位被 Pb²⁺ 及 Bi³⁺ 填加, B 空位被 Ti⁴⁺ 和 Zr⁴⁺ 占据, 这样其微观结构异化, 最终导致不同掺杂会有不同的相变温度。图中可以看到, 随着 Bi 掺杂量的增加, 相变温度在升高。当 z=0-0.4 时, 介电常数峰值 ε_{max} 随 Bi 掺杂量增大而降低, 而在 z>0.4 以后 ε_{max} 随 Bi 掺杂量增大而迅速增大, 最后随着 z=0.8 以后 ε_{max} 又开始减小。这种介电常数的跃变可能和空间电荷极化有关, 极化电场影响了介电常数。

图 4 表示 Pb_{0.91}(La_{1-z}Bi_z)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O₃ (z =

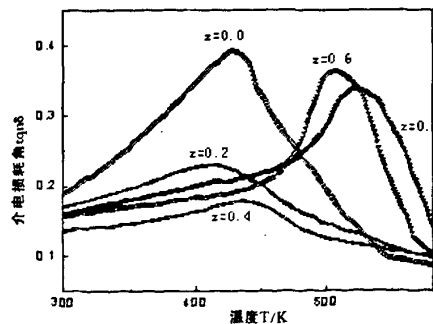


图 4 10kHz 频率下不同 Bi 掺杂的 PLZT 的介电损耗角变化曲线

0.0,0.2,0.4,0.6,0.8) 在 10kHz 频率下的介电损耗角 $\tan\delta$ 随温度的变化关系曲线图。在 300k 附近,介电损耗角变化不大,随着温度升高时,介电损耗迅速增大然后很快降低。这些都与 PLZT 的组分变化和有序性有关,说明 PLBZT 确实存在弥散相变。其中介电损耗角 $\tan\delta$ 随着 Bi 掺杂浓度先降后升再降,最小介电损耗的掺杂浓度为 $Z=0.4$ 。

4 结论

水热合成的 $Pb_{0.91}(La_{1-z}Bi_z)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O_3$ 陶瓷在室温下为纯钙钛矿结构的四方相晶体。而 Bi 掺杂的 PLZT 存在弥散相变,并且随掺杂量的增加相变温度升高,同时介电常数随掺杂量变化明显。

参考文献:

[1]Poonsanaas, Patcharin, Tonooka, et al.Photostrictive actua-

tors [J]. *Machatronics*,2000, 45(10):467-487.

[2]Radheshyam Rai, Seema Sharma. Structural and dielectric properties of Sb-doped PLZT ceramics [J].*Ceramics International*,2004,30:1295-1299.

[3]Kanai H,Harada K,Yamashita Y,et al.Fine grained relaxor dielectric ceramics prepared by hydrothermally synthesized powder[J].*Jpn J Appl Phys*,1996,35:5122.

[4]"POWD", an interactive powder diffraction data interpretation and indexing programme, ver. 2.1, E. Wu, School of Physical Science, Flinders Univ. of South Australia, Bedford Park, S.A, 5042 -5125.

[5]Song Wei Lu,Burtrand I.Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO₃ nanocrystals [J].*Journal of Crystal growth*,2000,219(3):269-276.

[6]M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and Application of Ferroelectric and Related Materials* [M]. Oxford University Press, London, 1977.

责任编辑:胡德明

Electrical Properties of Bi Doped PLZT by Hydrothermal Synthesis.

He Ju¹, Huang Zhiyong¹, Chen Jie²

(1.School of Information Engineering; Huangshan University; Huangshan 245021,China;

2.Department of Science; Hubei Automotive Industries Institute; Shiyan 442002; China)

Abstract: $Pb_{0.91}(La_{1-z}Bi_z)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O_3$ ceramics were synthesized using Hydrothermal synthesis. The formation and dielectric properties of the PLZT compound were checked through XRD and impedance analyzer. The results show that the compound is a single phase tetragonal crystal system. Transition temperature increases and the dielectric constant of the materials varies by increasing the content of Bi ions, which show a diffuse phase transition in them.

Key words: PLZT;hydrothermal synthesis; electrooptical ceramics;diffuse phase transition;dielectric constant