

# 激光辐照对 PZT-4 陶瓷介电性能的影响

赵 艳 蒋毅坚 于永明 季凌飞 鲍 勇

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

**摘要** 研究了 CO<sub>2</sub> 激光辐照对 PZT-4 陶瓷介电性能的影响。在一定的激光辐照功率密度下, PZT-4 陶瓷的介电常数下降约 5%, 介电损耗下降约 60%, 矫顽场增加。结合拉曼光谱、扫描电子显微镜、X 射线衍射以及后退火处理探讨了激光辐照 PZT-4 陶瓷的改性机理, 结果表明, 激光辐照后陶瓷介电性能的变化主要与其微结构有关, 辐照使得陶瓷产生了较大的张应力, 晶格常数变大, B 位离子更容易偏离氧八面体中心, 氧八面体扭曲, 使其电畴活性下降, 阻碍了极化翻转, 材料性能变“硬”。

**关键词** 激光技术; 激光辐照; PZT-4 陶瓷; 介电常数; 介电损耗

**中图分类号** O487 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201239.0606003

## Effect of Laser Irradiation on Dielectric Properties of PZT-4 Ceramic

Zhao Yan Jiang Yijian Yu Yongming Ji Lingfei Bao Yong

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract** The effect of CO<sub>2</sub> laser irradiation on the dielectric properties of PZT-4 ceramic is investigated. After laser irradiation, dielectric permittivity and dielectric loss of the ceramic decrease 5% and 60%, respectively, and the coercivity increases. The mechanism of the changes are analysed by Raman scattering, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and the annealing process. It is shown that the microstructure changes of the irradiated sample mainly account for the dielectric properties. The CO<sub>2</sub> laser irradiation could induce the tension stress, leading to the larger lattice parameter and the deviation of B site ion from the center of oxygen octahedron. The distortion of the oxygen octahedron results in the less activation of electric domains. Therefore, the polarization switching of the electric domains become more difficult, exhibiting the properties of "hard". This suggests that the laser irradiation may offer a new approach for the fabrication of lead zirconate titanate (PZT) based "hard martial" in several seconds without any ions addition.

**Key words** laser technique; laser irradiation; PZT-4 ceramic; dielectric permittivity; dielectric loss

**OCIS codes** 160.2260; 350.3390; 300.6450

## 1 引 言

锆钛酸铅  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT) 陶瓷具有优良的压电、铁电、介电性能, 是制备压电变压器、压电换能器和压电驱动器的核心元件, 被广泛应用于工业、国防和医疗领域。目前, 对 PZT 的研究主要围绕通过掺杂来改善其压电、介电等性能。掺杂实质上是置换 PZT 晶格中  $\text{Pb}^{2+}$  或  $(\text{Zr}, \text{Ti})^{4+}$  的位置<sup>[1~3]</sup>, 如施主掺杂可造成 PZT 内  $\text{Pb}^{2+}$  缺位, 使得电畴运动活性增加, 介电常数、介电损耗和机械损耗增加, 这类材料通常被称为“软性材料”, 主要用于水声、超声换能器的接收元件以及大量的电声器件中。受主掺

杂可引起陶瓷内晶胞收缩和歪曲, 导致介电损耗下降, 品质因数提高以及介电常数下降, 通常称为“硬性材料”, 主要用于水声、超声换能器的发射元件以及高电压发生装置等器件上。近年来, 激光以其无污染、高能量密度、高准直性以及快速加工的优势在材料制备和加工领域发挥着独特的作用。一系列研究表明, 在适当条件下, 激光辐照可以显著改善某些功能材料的介电<sup>[4]</sup>、导电<sup>[5]</sup>、磁性<sup>[6]</sup>、浸润性<sup>[7]</sup>以及光致发光<sup>[8]</sup>等物理性能。

本文报道了采用 CO<sub>2</sub> 激光在常温常压下辐照 PZT-4 陶瓷的研究, 分析了激光辐照前后 PZT-4 陶

收稿日期: 2011-11-14; 收到修改稿日期: 2012-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(10974009, 51005005)资助课题。

作者简介: 赵 艳(1979—), 女, 博士, 副研究员, 主要从事激光制备/改性材料方面的研究。E-mail: zhaoyan@bjut.edu.cn

瓷介电性质的变化。通过电滞回线、拉曼光谱、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分析以及后退火处理对比,对CO<sub>2</sub>激光辐照PZT-4陶瓷的改性机理进行了探讨。

## 2 实 验

实验所用样品为北京东方金荣超声电器有限公司生产的PZT-4压电陶瓷圆片,成分为Pb(Zr<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.56</sub>)O<sub>3</sub>。陶瓷片直径为10 mm,厚度为0.5 mm,未经过极化处理,表面未镀电极。

实验所用的激光辐照系统由Rofin-Sinar公司生产的Slab型CO<sub>2</sub>激光器、外光路和数控平台组成,激光波长为10.6 μm,连续输出。将样品置于不锈钢工作平台之上,位于激光光斑中心,并处于离焦位置,光斑直径约为18 mm,激光功率密度为0~50 W/cm<sup>2</sup>,辐照时间为0~10 s。激光辐照实验在室温、空气中进行。

采用Agilent 4284 A精密LCR计和TF2000铁电测量仪分别测量辐照前后陶瓷的介电性能和电滞回线;采用Bruker D8 Advance型X射线衍射仪测量样品的粉末XRD谱;采用FEI Quanta 200型SEM观察样品的表面形貌;采用JY-T64000型拉曼光谱仪记录样品的拉曼光谱,激发光波长为514.5 nm,采用背向散射配置,到达样品的激光功率约为5 mW。上述测试中,辐照后的样品的辐照条件均为:功率密度30 W/cm<sup>2</sup>,辐照时间9 s。

## 3 结果与分析

图1为激光辐照能量密度为30 W/cm<sup>2</sup>时,

PZT-4陶瓷的介电常数和介电损耗随辐照时间的变化关系。从图中可以看出,激光辐照可以降低PZT-4陶瓷室温下的介电常数ε<sub>r</sub>和介电损耗tan δ。当辐照时间超过6 s时,ε<sub>r</sub>和tan δ基本稳定在1180和0.0078左右,与辐照前相比,介电常数下降了约5%,介电损耗下降了约60%。

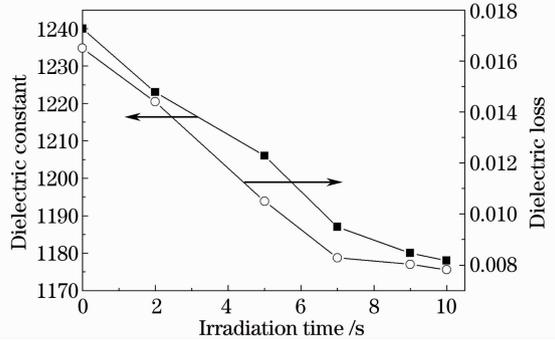


图1 PZT-4陶瓷介电常数和介电损耗随激光辐照时间的变化关系

Fig. 1 Variation of dielectric constant and dielectric loss varying with laser irradiation time

对于PZT基陶瓷来说,空间电荷模型<sup>[8]</sup>和晶粒晶界模型<sup>[9]</sup>认为陶瓷的晶界、晶粒尺寸以及气孔率对介电性能有显著影响,晶界越多,气孔率越高,陶瓷的ε<sub>r</sub>降低,tan δ增加。图2是激光辐照前后PZT-4陶瓷断口的SEM形貌图,均为沿晶断裂形貌。激光辐照前陶瓷的晶界清晰可见,各晶粒排列紧凑,气孔率非常低,仅为0.7645%,辐照后陶瓷晶粒熔融连接在一起,晶界减少,气孔率略微降低到0.5547%,而辐照前后陶瓷的相对密度均在98%左右,因此,激光辐照后PZT-4陶瓷,介电常数和介电损耗下降的主导因素并不是微观形貌和致密度。

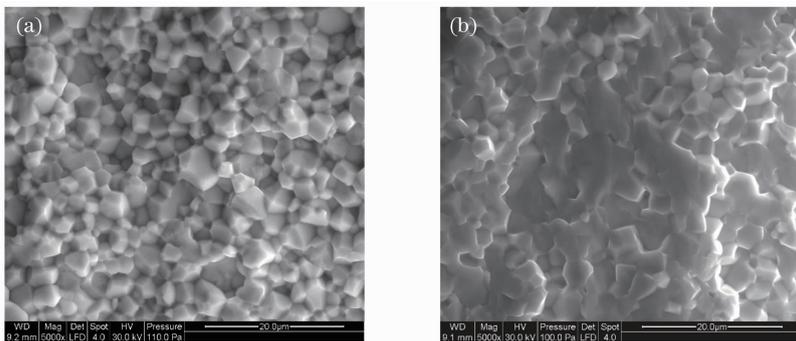


图2 PZT-4陶瓷的SEM形貌。(a)激光辐照前;(b)激光辐照后

Fig. 2 SEM images of PZT-4 ceramics (a) before and (b) after laser irradiation

通常来说,陶瓷的介电性能反映材料对外电场的灵敏程度,与电畴的活性密切相关<sup>[10]</sup>。图3是激光辐照前后PZT-4陶瓷的电滞回线。从图中可以看出,CO<sub>2</sub>激光辐照后陶瓷的剩余极化强度和矫顽场均

有所增大,其中剩余极化强度P<sub>r</sub>从18.83 μC/cm<sup>2</sup>增大到21.85 μC/cm<sup>2</sup>,矫顽场从10.59 kV/cm增大到13.26 kV/cm。矫顽场增加,说明陶瓷电畴活性下降,转向受到更大的阻力,在电场作用下,预极

化与去极化更加困难,材料性质变“硬”。应当从激光辐照后晶格结构的变化去分析。

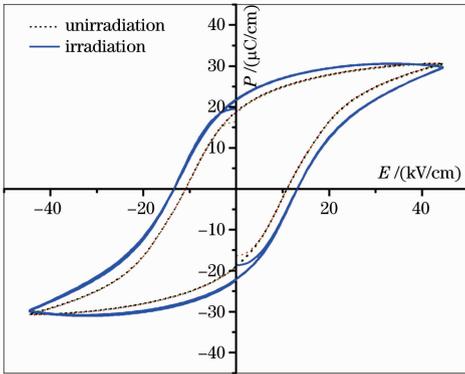


图3 激光辐照前后 PZT-4 陶瓷的电滞回线  
Fig. 3 Ferroelectric hysteresis loops of samples before and after laser irradiation

拉曼光谱是揭示材料晶格结构变化的有力工具。图4是激光辐照前后 PZT-4 陶瓷在  $100 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$  区间内的拉曼光谱,为精确确定各拉曼峰的频移和散射强度,分两段采用洛仑兹函数拟合进行分峰,其峰位拟合结果和拉曼振动模式归属见表1。从表1可以看出,激光辐照后,PZT-4 陶瓷的各个拉曼振动模式在不同程度上均向低频移动。由于拉曼振动模式的频率  $\omega$  与原子间有效力常数  $k$  和体系的有效质量  $m$  有关,即  $\omega \propto \sqrt{\frac{k}{m}}$ 。因此,拉曼振动模式向低频移动,说明原子间有效力常数减小或原子基团有效质量增加。一般来说,激光辐照不会造成有效质量增加。因此,可以推断,激光辐照后拉曼振动模式向低频移动源于原子间有效力常数减小,即相互作用势降低。其中,  $E(2\text{TO})$  和  $A_1(2\text{TO})$  分别向低频移动  $5 \text{ cm}^{-1}$ ,由于  $E(2\text{TO})$  和  $A_1(2\text{TO})$

模式对应于  $\text{BO}_6$  八面体的旋转振动,故其变化与  $\text{BO}_6$  八面体畸变相联<sup>[11]</sup>。  $268 \text{ cm}^{-1}$  的 Silent 模式对应被氧八面体束缚的 B 位离子的振动,其向低频移动表明 B-O 键的有效力常数减弱,意味着 B 位离子更容易偏离氧八面体中心。  $E(3\text{TO})$  和  $A_1(3\text{TO})$  对应四方 O-B-O 弯曲振动,  $R_1$  模式对应三方 O-B-O 弯曲振动。四方  $\text{TiO}_6$  晶胞中,  $E(3\text{TO})$  归属于 O-Ti-O 的振动,其极化位移沿  $a_T$  轴方向。三方  $R_1$  模式源于  $\text{ZrO}_6$  八面体 O-Zr-O 键沿  $a_R$  轴的振动,激光辐照后,其向低频移动,表明 O-Ti-O(O-Zr-O) 在  $a$  轴方向振动减弱,原子间相互作用势降低,有效力常数减小,说明激光辐照引起  $a$  轴变长,晶格常数增加。  $A(3\text{TO})$  的极化位移沿  $c_T$  轴方向,激光辐照后其向低频方向略有移动,说明四方 O-Ti-O 在  $c$  轴方向的振动减弱,有效力常数减小,  $c$  轴晶格常数略有增加,陶瓷四方度就是这两种位移的结果。本实验中,激光辐照与 PZT-4 陶瓷作用时间只有几秒钟,是快热快冷的过程,易产生较大的内应力。  $\text{CO}_2$  激光辐照后,拉曼振动模式均向低频移动,也说明辐照后陶瓷内部存在张应力。在张应力的影响下,PZT-4 陶瓷氧八面体畸变, B 位的  $\text{Ti}(\text{Zr})^{4+}$  更容易偏离氧八面体中心,陶瓷的晶格常数变大,导致四方度发生改变。而且,激光辐照产生的应力使得 PZT-4 陶瓷三方、四方相含量有所变化。通过分析拉曼散射强度的变化,可以确定三方、四方相变趋势。如三方相含量  $I_{R_e}$  可表示为

$$I_{R_e} = \frac{I_{R_1}}{I_{E(3\text{TO})} + I_{A_1(3\text{TO})} + I_{R_1}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中  $I_{E(3\text{TO})}$ ,  $I_{A_1(3\text{TO})}$ ,  $I_{R_1}$  分别对应  $E(3\text{TO})$ ,  $A_1(3\text{TO})$  和  $R_1$  模式的强度。根据(1)式,辐照前 PZT-

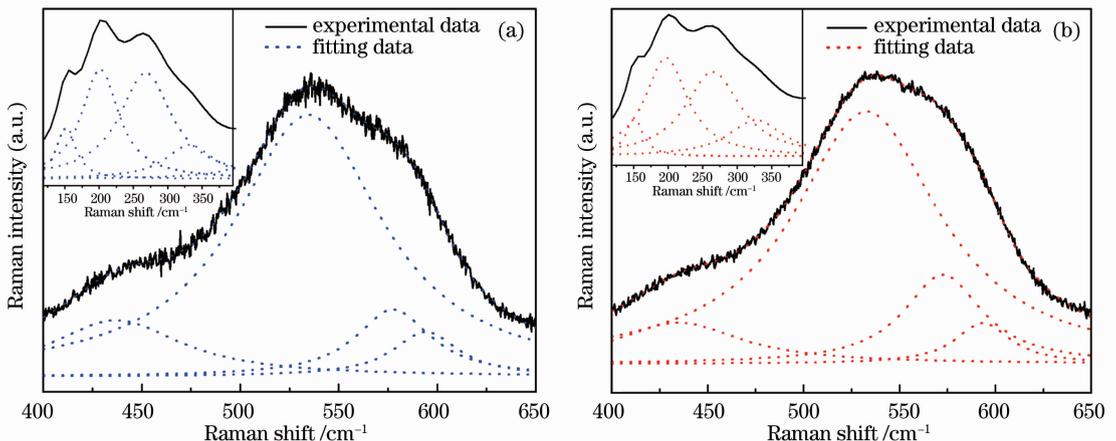


图4 PZT-4 陶瓷的拉曼光谱及其洛仑兹拟合。(a)激光辐照前;(b)激光辐照后

Fig. 4 Raman spectra and Lorentz fitting curves of PZT-4 ceramics (a) before and (b) after laser irradiation

4 陶瓷的三方相质量分数约为 17%，辐照后三方相质量分数约为 21%，因此，激光辐照产生的张应力

导致氧八面体膨胀变形，三方相有增加的趋势。

表 1 激光辐照前、后 PZT-4 陶瓷的拉曼振动模式(100~650 cm<sup>-1</sup>)

Table 1 Raman vibration modes of PZT-4 ceramics before and after laser irradiation (100~650 cm<sup>-1</sup>)

Raman mode	Raman shift /cm <sup>-1</sup>		Vibration mode	Symmetry
	Before irradiation	After irradiation		
A <sub>1</sub> (1TO)	151	150	Pb—O vibration	Rhombo or tera
E(2TO)	201	196	BO <sub>6</sub> rotation	Rhombo or tera
E <sub>T</sub> +B <sub>1</sub> (silent)	268	264	B-localized	Rhombo or tera
A <sub>1</sub> (2TO)	331	326	BO <sub>6</sub> rotation	Rhombo or tera
E(2LO)	437	434	O—B—O bending	Tera
E(3TO)	534	531	O—B—O bending	Tera
R <sub>1</sub>	577	572	O—B—O bending	Rhombo
A <sub>1</sub> (3TO)	595	593	O—B—O bending	Tera

激光辐照对 PZT-4 陶瓷晶格结构的影响从 XRD 图也可得到验证。图 5 是激光辐照前后 PZT-4 陶瓷的 XRD 图，可以看出，激光辐照并没有导致 PZT-4 陶瓷产生新相，而且四方(001)，(100)和四方(002)，(200)两对峰分离明显，在每对峰之间显然都重叠有三方相特征峰，说明激光辐照前后 PZT-4 陶瓷均为三方相与四方共存，处于准同型相界范围之内。此外，还发现，2θ 等于 45°附近的四方(002)和(200)衍射峰(如插图所示)、2θ 等于 31°处的(101)和(110)衍射峰以及 2θ 等于 38.5°处的(111)衍射峰在激光辐照后向低角度发生较为明显的漂移，这说明激光辐照引起了晶格畸变，在应力的作用下，a 轴和 c 轴的晶格常数均有所增加。

时间为 3 h，保温时间为 5 h，降温时间为 10 h。表 2 给出了激光辐照前、后以及再退火后 PZT-4 陶瓷的介电常数和介电损耗的变化。从表 2 可以看到，激光辐照后的 PZT-4 陶瓷经过再退火后，介电常数升高，甚至比辐照前还略微增大，介电损耗增加，但是仍然比辐照前低。退火在一定程度上消除了激光辐照所产生的应力，使陶瓷的晶格畸变得到了部分改善，其性能有“变软”的趋势：介电常数上升，同时介电损耗也升高。这也验证了激光辐照后陶瓷介电性能的变化主要是由于辐照产生的应力，导致陶瓷晶格常数变大，氧八面体扭曲，电畴的活性下降，陶瓷介电性能“变硬”。

表 2 激光辐照前、后以及再退火后 PZT-4 陶瓷的介电性能

Table 2 Dielectric properties of PZT-4 ceramics before, after laser irradiation and after annealing treatment

Dielectric property	Sample		
	Before laser irradiation	After laser irradiation	Annealing in N <sub>2</sub> followed laser irradiation
Dielectric constant ε <sub>r</sub>	1240	1180	1278
Dielectric loss tan δ	0.0165	0.00723	0.0114

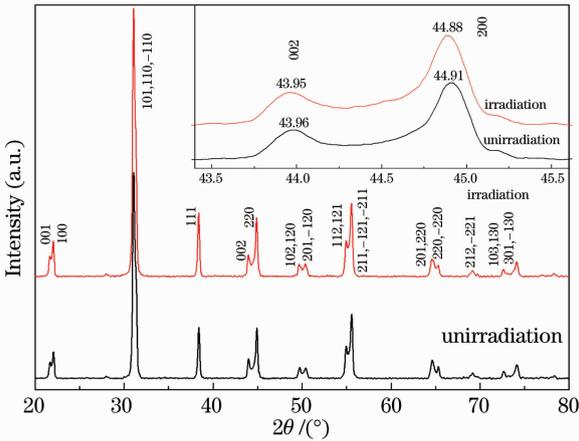


图 5 激光辐照前后 PZT-4 陶瓷的粉末 XRD 谱

[插图为(002)和(200)峰]

Fig. 5 Powder XRD patterns of PZT-4 ceramics before and after laser irradiation, and the insert is detail of the (002) and (200) peaks

将 CO<sub>2</sub> 激光辐照后的 PZT-4 陶瓷在马弗炉中 N<sub>2</sub> 气氛下进行退火处理，退火温度为 300 ℃，升温

## 4 结 论

CO<sub>2</sub> 激光辐照 PZT-4 陶瓷，激光功率密度 0~50 W/cm<sup>2</sup>，辐照时间 0~10 s，当激光功率密度超过 10 W/cm<sup>2</sup> 时，陶瓷的介电性能发生变化：介电常数下降约 5%，介电损耗下降约 60%，矫顽场增加，陶瓷有“变硬”的趋势。这主要是由于激光辐照在 PZT-4 陶瓷晶格中产生较大的张应力，导致晶格常数变大，B 位离子与氧离子之间的有效力常数减小，

B 位离子更容易偏离氧八面体中心, 氧八面体扭曲, 电畴活性下降, 转向受到更大的阻力。研究表明, 在无需掺杂的情况下, 激光辐照提供了使 PZT 基陶瓷在几秒钟内变为“硬性材料”的可行途径。

### 参 考 文 献

- 1 N. Udomkan, P. Limsuwan, T. Tunkasiri. Effect of rare-earth (RE=La, Nd, Ce and Gd) doping on the piezoelectric of PZT (52:48) ceramics[J]. *Int. J. Mod. Phys. B*, 2007, **21**(26): 4549~4559
- 2 A. Albareda, R. Pérez. Influence of donor and acceptor substitutions on the extrinsic behaviour of PZT piezo ceramics [J]. *J. Eur. Cera. Soc.*, 2007, **27**(13-15): 4025~4028
- 3 Shang Jie, Zhang Hui, Cao Minggang *et al.*. Preparation of PZT thin films and research of laser-induced thermoelectric voltage[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(12): 3127~3132  
尚 杰, 张 辉, 曹明刚 等. PZT 薄膜制备及激光感生热电压研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(12): 3127~3132
- 4 Ji Lingfei, Jiang Yijian, Wang Wei *et al.*. Enhancement of the dielectric permittivity of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics by CO<sub>2</sub> laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(9): 1577~1579
- 5 Y. L. Ji, Y. J. Jiang. Increasing the electrical conductivity of poly (vinylidene fluoride) by KrF excimer laser irradiation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(22): 221103
- 6 L. Chang, Y. J. Jiang, L. F. Ji. Improvement of the electrical and ferromagnetic properties in La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> thin film irradiation by CO<sub>2</sub> laser[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(8): 082505
- 7 Y. Liu, Q. Wei, Y. J. Jiang. Increasing the hydrophobic property of poly (vinylidene fluoride) by KrF excimer laser irradiation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(23): 231109
- 8 Y. Zhao, Y. J. Jiang. Effect of KrF excimer laser irradiation on the properties of ZnO thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(11): 114903
- 9 L. X. He, M. Gao, C. E. Li. Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the piezoelectric properties and microstructure of PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x-y</sub>O<sub>3</sub> [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**(6): 703~709
- 10 R. Tickoo, R. P. Tandon, K. K. Bamzai. Dielectric and piezoelectric characteristic of samarium modified lead titanate ceramics[J]. *Mater. Sci. & Engng. B.*, 2003, **103**(2): 145~151
- 11 J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand. P-T phase diagram of PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub> (PZT) [J]. *Solid State Science*, 2003, **5**(3): 451~457

栏目编辑: 韩 峰