

宽温区热释电陶瓷的复合烧结法与性能研究

赵 强, 曾亦可, 姜胜林, 张光祖, 张洋洋

(华中科技大学 电子科学与技术系, 湖北 武汉 430074)

摘 要:富锆型 PZT 陶瓷在室温附近发生低温铁电三方相到高温铁电三方相的相变($F_{RL}-F_{RH}$)相变并产生很大的热释电系数, 相变过程中介电常数和损耗变化很小, 相变温区很窄, 相变温度随锆钛比的不同而不同。该文选取锆钛比为 95/5 和 93.5/6.5 的 Mn 掺杂 PZT 材料进行复合烧结, 以期展宽相变温区。实验结果表明, 两种初始原料 1100 °C 预处理后按照质量比 1:1 进行复合烧结, 相变温区得到了有效的展宽, 在 19~43 °C 内热释电系数 p 大于 $6.3 \times 10^{-8} \text{ C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{C})$, 探测率优值 F_D 大于 $7.7 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$ 。通过对热释电、介电和铁电性能的综合研究, 发现复合烧结在优化 PZT 陶瓷热释电性能的同时优化了其介电和铁电性能。

关键词: PZT 陶瓷; 低温铁电三方相到高温铁电三方相的相变($F_{RL}-F_{RH}$ 相变); 复合烧结

中图分类号: TM282 文献标识码: A

The Study on Mixed Sintering Method and Properties of Pyroelectric Ceramics with Wide Temperature Range

ZHAO Qiang, ZENG Yike, JIANG Shenglin, ZHANG Guangzu, ZHANG Yangyang

(Dept. of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: There is a famous $F_{RL}-F_{RH}$ phase transition giving high pyroelectric coefficient with very little change in the dielectric constant and loss occurred near room temperature in Zr-rich PZT ceramics. However, the temperature range of this phase transition is very narrow and the transition temperature could be changed by the variation of the Zr/Ti ratio. In this paper, two kinds of Mn-doped starting materials, those Zr/Ti ratio were 95/5 and 93.5/6.5 respectively, were mixed sintered in order to broaden the phase transition temperature. It was found that, the temperature range was successfully extended when the two starting materials were pre-treated at 1100 °C before mixed by the mass ratio of 1:1. The pyroelectric coefficient p was higher than $6.3 \times 10^{-8} \text{ C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{C})$ and the figure of merit F_D was higher than $7.7 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$ in the temperature range 19 °C to 43 °C. The effects of mixed sintering on their pyroelectric, dielectric and ferroelectric properties have been comprehensively studied, and it was found that the dielectric and ferroelectric properties were also improved.

Key words: PZT; $F_{RL}-F_{RH}$ phase transition; mixed sintering

0 引言

锆钛酸铅(PZT)系列陶瓷因其优异的热释电性能, 被广泛用于非制冷型热释电红外探测器的制备^[1]。富锆型 PZT 陶瓷在室温附近存在一个低温铁电三方相到高温铁电三方相的相变($F_{RL}-F_{RH}$ 相变)。此相变为两铁电相之间的相变, 具有相变温度低, 相变可复现, 无需重新极化, 相变时产生很大的热释电系数, 相变前后介电常数和损耗变化不大且

保持较低水平等特点^[2-4]。

根据 $\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$ 二元系相图分析^[5], 可通过调整锆钛比来改变 $F_{RL}-F_{RH}$ 相变温度点。本文选取锆钛比不同的两种 PZT 材料, 对初始原料一定温度下预处理后进行复合烧结, 通过单元组分相变温区的叠加效果来展宽相变温区, 制备出宽温区高热释电系数低损耗的 PZT 陶瓷材料。此相变温区的展宽方法也可推广应用于其他陶瓷材料^[6] 和相变

收稿日期: 2011-06-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51102102); 华中科技大学自主创新研究基金资助项目(2011TS048, 2011QN002, 2011QN008); 教育部国防重点实验室开放基金资助项目(0196185003)

作者简介: 赵强(1986-), 男, 湖北安陆人, 硕士生, 主要从事热释电材料的研究。E-mail: zhaolianghuake@163.com。通信作者: 曾亦可(1955-), 男, 教授, 主要从事信息材料与器件的研究。E-mail: ykzeng@mail.hust.edu.cn。

中。

1 实验

1.1 PZT 陶瓷的制备

采用传统固相法经 850 °C 预烧和 1 200 °C 烧结后,制备出两种单组分 PZT 陶瓷材料,其化学组成为 $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3 + 3.5\%$ (摩尔比) MnO_2 和 $PbZr_{0.935}Ti_{0.065}O_3 - 3.5\% MnO_2$, 分别记为 PZT95 和 PZT93.5。在此制备过程中,两种化学组成在 850 °C 预烧后烧结前的粉料则作为复合烧结陶瓷的两种初始原料。这两种初始原料采用以下 3 种复合方式来制备复合烧结陶瓷:

1) 两种初始原料按一定质量比直接混合球磨后,采用传统固相法在 1 200 °C 烧结,混合质量比为 1:1 时,样品记作 PZT-I(1/1),混合质量比为 1:2 时记作 PZT-I(1/2)。

2) 两种初始原料在 900 °C 下预处理 2 h 后,按照一定质量比混合球磨后,采用传统固相法在 1 200 °C 烧结,混合质量比为 1:1 时,样品记作 PZT-II(1/1),混合质量比为 1:2 时记作 PZT-II(1/2)。

3) 在方式 2) 的基础上将初始原料在 1 100 °C 下预处理,混合质量比为 1:1 时样品记作 PZT-III(1/1),混合质量比为 1:2 时记作 PZT-III(1/2)。

1.2 测试与表征

采用荷兰 X'Pert Pro, PANalytical BV 型 X 线衍射(XRD)仪进行物相分析,ZT-I 型铁电参数测试仪测量电滞回线。各样品在 120 °C、场强 5 kV/mm 的条件下极化 20 min 左右后,采用 HP4192A 精密 LCR 仪测量相对介电常数和损耗,ZJR-I 热释电系数计算机测试系统测量热释电系数 p 。

2 实验结果与讨论

2.1 XRD 图谱分析

图 1(a)为单组分陶瓷 PZT95 和 PZT93.5 及方式 1)复合烧结陶瓷 PZT-I(1/1)与 PZT-III(1/1)的 XRD 图谱。由图可见,各样品均为纯钙钛矿结构,不含恶化介电和压电性能的焦绿石相。图 1(b)为 XRD 图谱在 54°附近的放大图,各样品在 54°附近均出现(112)和(211)分峰。其中 PZT95 的(211)峰明显比(112)峰强,PZT93.5 则是(112)峰明显比(211)峰强。这些区别是因其锆钛比的差异引起的。PZT-I(1/1)与单组分陶瓷类似,(112)峰和(211)峰主次分明,而 PZT-III(1/1)两峰明显分开,且峰

强相差不大,主次不分明。可以推测,PZT-I(1/1)烧结时,两种初始原料几乎全部反应生成锆钛比介于二者之间的单一组分陶瓷,从而其衍射峰与单组分陶瓷类似;而 PZT-III(1/1)烧结时,两种初始原料作为两种单元组分大量保留下来,从而其衍射峰呈现为 PZT95 与 PZT93.5 二者的叠加效果。

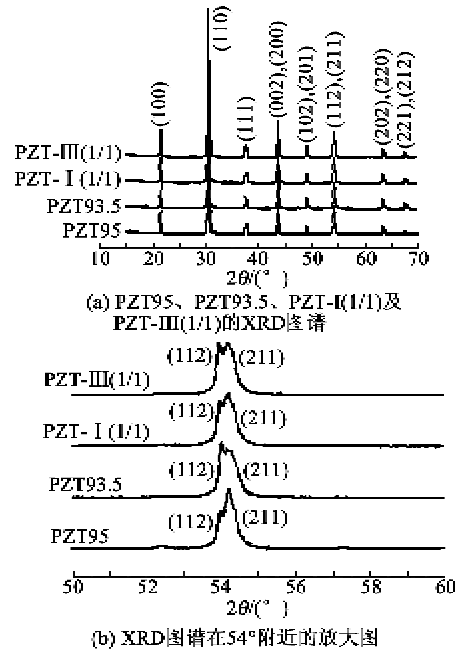
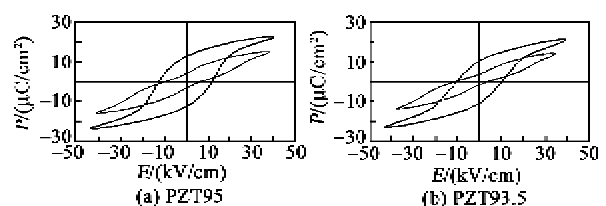


图 1 单组分陶瓷 PZT95 和 PZT93.5 及复合烧结陶瓷 PZT-I(1/1)与 PZT-III(1/1)的 XRD 图谱

2.2 复合烧结陶瓷的铁电性能

图 2 为各陶瓷样品“束腰”现象消失前后的电滞回线对比,其中虚线为“束腰”的电滞回线。各种样品的铁电性能在室温下测试得到,且均发现有“束腰”现象,当对陶瓷样品加激励电压并持续一段时间后,其“束腰”现象消失。Carl 和 Hardtld 等^[7]认为“束腰”形状与内偏场有关,我们研究的各陶瓷样品中,是由于 Mn 掺杂,多种价态的 Mn 离子取代 B 位的 Zr 或 Ti,产生氧缺位,氧缺位继而产生内偏场,钉扎铁电畴,造成了“束腰”现象。当对样品施加长时间的激励电压后,其微观结构产生了变化,此时氧缺位产生的内偏场不足以钉扎铁电畴的转动,从而“束腰”现象消失。



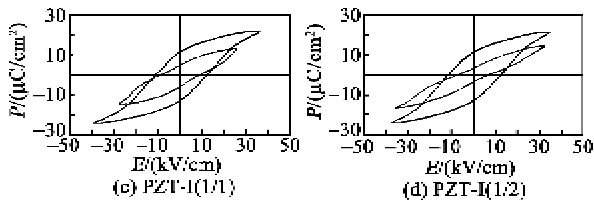


图2 各陶瓷样品的电滞回线

图3为各样品“束腰”现象消失后的电滞回线。从图2中发现,“束腰”现象消失后,与PZT93.5陶瓷相比,PZT95陶瓷的剩余极化强度、自发极化强度及矫顽场都大,而方式1)复合烧结陶瓷则介于二者之间。图3中,3种方式的复合烧结陶瓷剩余极化强度和自发极化强度依次增加,矫顽场相差不大,其中PZT-III(1/1)的剩余极化强度和自发极化强度增加明显,是所有样品中铁电性最优的。

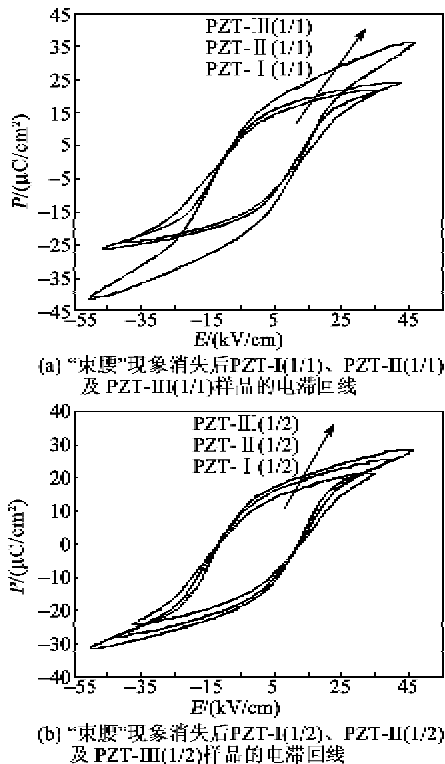


图3 “束腰”现象消失后各复合陶瓷的电滞回线

PZT陶瓷材料热释电系数主要是来源于自发极化强度随温度的变化率,即存在关系式

$$p = dP_s / dT \quad (1)$$

式中: P_s 为自发极化强度; T 为绝对温度。

对于结构类似、体系相同的此类材料,自发极化强度越大可能会间接导致热释电系数越大。方式3复合烧结陶瓷室温下铁电性能最优,可推测其热释电性能也最优。

2.3 复合烧结陶瓷的热释电和介电性能

图4为各陶瓷样品的热释电系数随温度变化曲线。根据 $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ 二元系相图^[3],富锆型PZT陶瓷 F_{RL} - F_{RT} 相变温度随锆钛比减小而增加,相变过程会产生一个热释电系数的峰值。

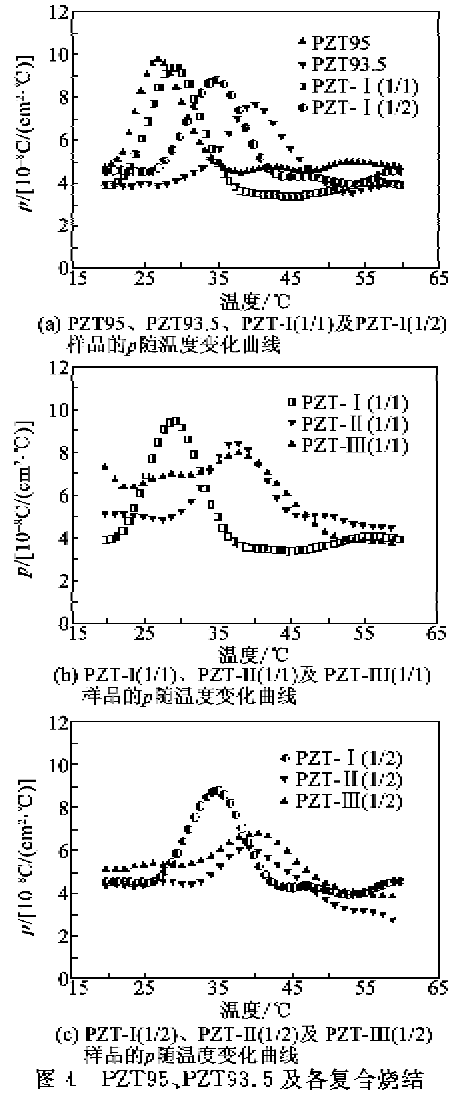


图4 PZT95、PZT93.5及各复合烧结陶瓷的热释电系数随温度变化曲线

由图4(a)观察得到两种单组分陶瓷PZT95和PZT93.5分别在27℃和40℃附近出现很窄的一个热释电系数峰值,方式1)复合烧结陶瓷PZT-I(1/1)和PZT-I(1/2)也分别在29℃和35℃附近出现峰值。从图中数据及图1分析可推测,方式1)复合烧结陶瓷烧结时,两种初始原料几乎全部反应,生成锆钛比介于二者之间的新组分,从而其热释电曲线也出现一个介于PZT95和PZT93.5峰值温度之间峰值。图中4(b)、(c)为各复合烧结陶瓷的热释电系数随温度变化曲线,由图可看出,与方式1)相比,

方式 2) 复合烧结陶 PZT-II(1/1) 和 PZT-II(1/2) 峰区无明显展宽, 只是峰值温度右移, 峰值略微减小。方式 3) 复合烧结陶瓷 PZT-III(1/1) 和 PZT-III(1/2) 热释电系数则分别比 PZT-II(1/1) 和 PZT-II(1/2) 要大, 且相变温区更宽, 曲线更平坦, 其中 PZT-III(1/1) 的热释电曲线中, 可明显看到 $F_{RL}-F_{RH}$ 相变温区得到展宽, 在包含 PZT95 和 PZT93.5 相变温区的温度范围内其热释电系数提高 ($19\sim 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内大于 $6.3\times 10^{-8}\text{ C}/(\text{cm}^2\cdot^{\circ}\text{C})$), 此后, 热释电系数降低到 $4\times 10^{-8}\text{ C}/(\text{cm}^2\cdot^{\circ}\text{C})$ 左右, 这与 PZT95 和 PZT93.5 非相变温区内热释电系数相当。

方式 1) 复合烧结并未起到展宽 $F_{RL}-F_{RH}$ 相变温区的效果, 方式 2)、3) 则增加了对两种初始原料预处理的改进措施, 其中方式 3) 改进效果明显。综合分析认为, 方式 1 进行复合烧结时, 两种初始原料几乎全部反应生成锆钛比介于二者之间的新组分, 所以 $F_{RL}-F_{RH}$ 相变温区只有侧移而无展宽; 方式 2) 进行 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预处理后混合, 但其预处理温度太低, 烧结时两种初始原料仍然大量反应, 少量则作为新组分保留下来, 所以改进效果不佳; 方式 3) 在方式 2) 的基础上将预处理温度提高到 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 烧结时两种单元组分得到大量保留, 最终在两种单元组分及少量新组份的综合作用下, 相变温区得到了叠加与展宽效果。这与之前的 XRD 图谱分析结果一致。3 种复合烧结陶瓷中, 方式 3 的热释电性能最优, 这也与之前铁电性测试结果的推论一致。

表 1 为各陶瓷样品极化后在室温下测得的相对介电常数 (ϵ_r) 和介电损耗 ($\tan \delta$)。 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 是影响热释电材料探测率优值 F_D 的一个因素。

$$F_D = p/C_V(\epsilon_0\epsilon_r\tan \delta)^{1/2} \quad (2)$$

式中: $\epsilon_0=8.85\times 10^{-12}\text{ F/m}$ 为真空介电常数; $C_V=2.5\times 10^6\text{ J}/(\text{m}^3\cdot\text{K})$ 为 PZT 材料的比热。相对介电常数和损耗乘积越小, 探测率优值越大。

表 1 PZT95、PZT93.5 及各复合烧结陶瓷极化后的介电性能比较

样品	ϵ_r	$\tan \delta$	$\epsilon_r \cdot \tan \delta$
PZT95	185	0.015 6	2.886
PZT93.5	158	0.013 3	2.101
PZT-I(1/1)	203	0.036 9	7.491
PZT-I(1/2)	216	0.028 0	6.048
PZT-II(1/1)	202	0.020 5	4.141
PZT-II(1/2)	195	0.017 5	3.413
PZT-III(1/1)	209	0.005 8	1.212
PZT-III(1/2)	189	0.007 0	1.323

由表 1 可见, 复合烧结陶瓷的相对介电常数都

会有不同程度增加, 但方式 3) 复合烧结陶瓷的相对介电常数略微增大的同时, 介电损耗却急剧降低, 二者的乘积也最小, 所以其介电性能对探测率优值的贡献也最大。综合相对介电常数和损耗对陶瓷探测率优值的影响来看, 方式 3) 复合烧结陶瓷的介电性能得到了显著的优化。

图 5 为各两单组分陶瓷和方式 3 复合烧结陶瓷的探测率优值随温度变化曲线。由图可见, 方式 3) 复合烧结陶瓷的探测率优值曲线比单组分陶瓷的大, 且更平坦, 其中 PZT-III(1/1) 性能最优, 在 $19\sim 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内, $F_D>7.7\times 10^{-5}\text{ Pa}^{-1/2}$ 。

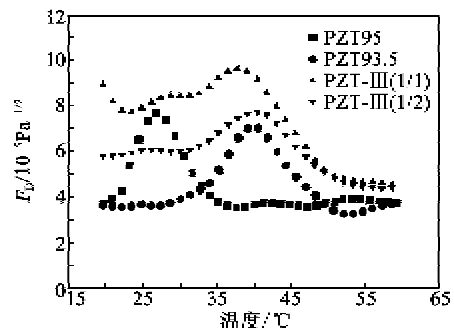


图 5 PZT95、PZT93.5 及复合烧结陶瓷 PZT-III(1/1) 与 PZT-III(1/2) 的 F_D 随温度变化曲线

3 结束语

富锆型 PZT 陶瓷 $F_{RL}-F_{RH}$ 相变温度随锆钛比变化而变化, 相变过程产生很大的热释电系数。可将两种锆钛比不同的初始原料在适当温度下预处理后进行复合烧结, 使其出现相变温区叠加与展宽的效果, 从而制备出宽温区高热释电系数多组份共存的 PZT 陶瓷。成分为 PZT95 和 PZT93.5 两种初始原料, 未经预处理和预处理温度太低 ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$) 而进行的复合烧结陶瓷, 其相变温区并未得到展宽; 而经 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 预处理 2 h 后按照质量比 1:1 复合烧结的陶瓷, 相变温区得到有效的展宽, 在 $19\sim 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内其热释电系数大于 $6.3\times 10^{-8}\text{ C}/(\text{cm}^2\cdot^{\circ}\text{C})$, 探测率优值大于 $7.7\times 10^{-5}\text{ Pa}^{-1/2}$, 同时其介电性能和铁电性能也相应地得到了优化。

参考文献:

[1] GUGGILLA P, BATRA A K, CURRIE J R, et al. Pyroelectric ceramics for infrared detection applications [J]. Materials Letters, 2006, 60(16): 1937-1942.
 [2] WHATMORE R W. Pyroelectric arrays: ceramics and thin films[J]. Journal of Electroceramics, 2004, 13(1): 139-147.

(下转第 441 页)