

文章编号:1674-2869(2011)04-0065-04

PZT9505 型陶瓷介电谱表征

张 超, 未治奎, 余大书*

(天津师范大学物理与电子信息学院, 天津 300389)

摘 要:通过对溶胶-凝胶法制备的 PZT9505 陶瓷进行介电谱测试, 包括介电温度谱, 介电频谱, 同时测量其漏电流偏压关系曲线, 结果显示: 溶胶凝胶方法有利于精确控制材料组分, 样品介电常数较大($10^3 \sim 10^4$ 量级)且在较大温度范围内比较稳定, 优越于传统固相合成方法, 在电工频率范围内存在压电效应, 有利于工业应用, 样品的介电弛豫不是典型德拜弛豫, 属于极化弛豫的多体模型。

关键词:溶胶凝胶; 反铁电; 介电谱; 多体模型

中图分类号: TB332

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.04.017

0 引 言

PZT9505 反铁电材料处于反铁电-铁电相区附近, 具有丰富的相结构, 在应力、温度和电场等外场诱导下发生铁电-反铁电相互转变, 可用于工业以及军事领域, 如高密度储能电容器, 换能器等, 有关其相变特性的研究和应用一直备受人们的关注^[1-4]。

介电谱方法已成为分析材料电性能特征的重要手段, 通过材料介电参数的介电温谱和介电频谱, 结合经典电磁学以及统计物理学理论, 分析材料内部电荷以及电荷组在交变电场和温度下的响应过程, 得到材料的内部信息^[5]。

对于陶瓷制备方法, 由于溶胶凝胶法制备陶瓷较传统熔融陶瓷工艺(固相合成法)具有烧结温度低、所得物质纯度高、化学均匀性好、化学计量准确等优点^[6-8]。因此, 本文采用溶胶凝胶方法制备 PZT 陶瓷, 并对其介电谱进行测试, 研究其相变特征。

1 实验过程

以乙酸铅、钛酸丁酯以及硝酸氧锆为原料, 无水乙醇和甲醇为溶剂, 乙酰丙酮和乙醇胺为添加剂, 按照化学式 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($x=0.05$), 进行称量、配料。具体操作过程: 首先, 将钛酸丁酯和无水乙醇按摩尔比 1:1 混合, 室温下搅拌至溶液澄清均一; 然后, 称取过量 15% (摩尔数) 的乙酸铅溶解在甲醇中加热混合, 冷却到 50 °C 后加入乙酰丙酮与硝酸氧锆, 并搅拌均匀; 最后, 混合以上溶液

并加入乙醇胺搅拌至溶解, 同时添加少量蒸馏水。此法可保证钙钛矿结构中处于 B 位的钛和锆在与铅反应之前充分取代, 可以使内部组分分布均匀, 获得高质量 PZT 前驱溶胶。将溶胶在 97 °C 下回流 10 h, 以便溶胶内部组分充分反应, 冷却至 130 °C 并蒸馏 4 h, 得到 PZT 的干凝胶。这样既便于保存, 又可用于干凝胶配制溶胶, 利于溶胶的结构和组分均一。将干凝胶放于陶瓷坩埚用电阻炉快速烧至 710 °C, 保温 4 h, 随炉温降至室温后取出, 样品呈淡黄色的膨化状态。用玛瑙研钵朝一个时针方向研磨 4 h 左右, 得到淡黄色细粉末, 手感滑腻, 加入质量分数为 3% 聚乙二醇溶液作为粘合剂, 将其与粉末拌匀, 用压片机将粉末压出 PZT 陶瓷素坯。

将素坯放进装有 Al_2O_3 粉末的坩埚里并用粉末覆盖, 放进电炉快速升温至 1 200 °C 稍作保温 (约 10 min), 并降至 1 000 °C, 900 °C, 800 °C, 710 °C, 各保温 1 h, 待自然降至室温时取出。这样烧结属于分步静态快速热处理方法^[9], 该法能够防止烧结过程中大晶粒吞并小晶粒的滚雪球效应, 实现陶瓷的高致密性。

样品经打磨、抛光, 被银电极 (利用电阻炉自然升温至 550 °C, 保温 10 min 后自然降至室温, 烧制成烧银电极并连接引线), 之后放入盛有硅油的样品盒里, 温度升至 120 °C 后, 缓慢加高压至 3 kV, 保压 0.5 h 后取出进行电学性能测试。对处理后的材料采用英国 WK 公司的 6540A 型精密阻抗分析仪 (PIA) 测试, 具体步骤是将引线放入阻抗分析仪配套的 Component Fixture 1011 型夹具

收稿日期: 2010-12-03

作者简介: 张 超 (1986-), 男, 天津人, 硕士研究生, 研究方向: 纳米材料物理。

* 通讯作者: 余大书 (1959-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 纳米功能材料。

中,开机后 10 min 进行测量,以消除设备的残余阻抗.另外在测量介电温谱时,将样品放入 ZNHW 型智能恒温电热套中进行温度控制;样品的漏电流与偏压关系曲线采用 TF2000 铁电测试仪进行测试,辅助介电谱测试中介电损耗的分析.

2 测试结果与分析

2.1 样品介电温谱

样品测试条件:测试电压为 10 mV 交流小信号,根据样品尺寸得到其介电常数-温度关系曲线如图 1.

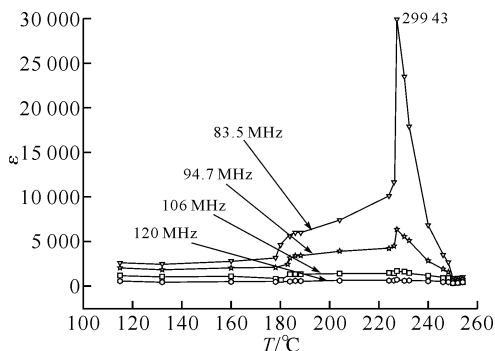
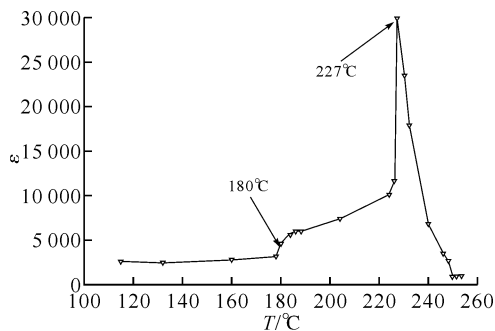


图 1 不同频率下的介电温谱(及最高介电异常峰值 29943)
Fig.1 Dielectric temperature spectrum in different frequencies (ϵ maximum 29943)

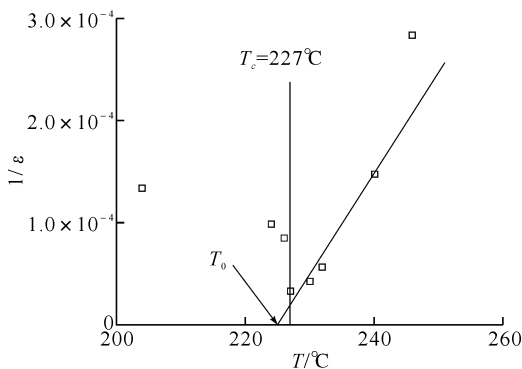
图 1 分别描述了样品在 83.5、94.7、106、120 MHz 高频时的介电常数与温度的关系.介电峰对应的温度基本不随频率变化,说明其属于样品的铁电相变峰^[10].但是,曲线整体形状与峰值随着频率升高而变化,介电峰逐渐变得不尖锐,说明引起材料高介电常数的铁电畴壁在高频时因为其惯性^[11]已经无法随电场及时改变方向,材料本身相当于一项常规偶极子系统^[12],从而导致介电常数逐渐减弱.因此,分析介电温谱应该同时考虑介电常数随频率的变化趋势,这样结合分析将有助于定性考察影响介电常数的极化机制.

图 2 为 83.5 MHz 时的介电温谱.图 2(a)中,介电常数曲线随温度增加出现两个增长,一个是在 180 °C,一个是在 227 °C,根据 PZT 二元相图反铁电-铁电相区的具体分布以及文献[13]中关于反铁电-铁电-顺电相变的描述,认为在 180 °C 时出现反铁电正交相向高温菱方铁电相转变,在 227 °C 时出现高温菱方铁电相向顺电立方相转变(即居里温度 $T_c=227$ °C);同时从电学性能上说明最终样品的锆钛比是基本处于 9505 的反铁电-铁电相界附近(有些接近 96/04),符合 9505 型反铁电陶瓷的组分要求,材料出现了反铁电-铁电转变^[1],说明本实验的溶胶凝胶方法对于组分的控制是较为

准确,宏观上满足了要求.在以上两个特征温度之间较大的温度范围内,介电常数升高较为平缓(介电常数数量级在 $10^3 \sim 10^4$ 之间),较为稳定,高于固相合成方法合成的相同材料,并且烧结温度也低于固相合成方法^[14-15],该材料在介电方面具有较好的应用前景.



(a) $\epsilon-T$ 曲线



(b) $1/\epsilon-T$ 曲线

图 2 83.5 MHz 时的介电温谱(在四个频率中低频时图线较为明显,因此选用 83.5 MHz)

Fig.2 Dielectric temperature spectrum in 83.5 MHz

图 2(b)是根据图 2(a)画出的介电常数倒数与温度曲线,根据居里外斯定律公式 $1/\epsilon=k(T-T_0)$, $1/k$ 为居里外斯常数,在顺电相温区 $1/\epsilon-T$ 图上作拟合斜直线(使多数实验点落在直线附近),直线在温度轴的截距就是居里外斯温度 T_0 ,这里为 225 °C,居里外斯常数的量级为 10^5 K,与锆酸铅相同^[16].另外,样品的 $T_0 < T_c$,说明其铁电-顺电相变为一相变,是钙钛矿结构铁电体发生的相变^[12].但是大于 246 °C 时,介电常数倒数实验点有开始偏移直线的趋势(图 3(b)中未标出大于 246 °C 的试验点,以便显示居里点附近细节),这是因为陶瓷样品中有可能出现局部成分的微小不均匀,这种成分的涨落将导致各个成分微区的 T_c 存在一定的分布而出现介电峰宽化,并开始偏离 Curie 定律^[10].

2.2 样品介电频谱

图 3 是样品不同温度状态下的电容与频率关系图,图 3(a)随着样品的温度不断接近居里温度时候,介电峰值越来越高,图 3(b)随着样品的温度不

断超过居里温度,介电峰值越来越小,这反映了图 2 介电温谱的情况;另外,在介电频谱中,都有介电异常峰值出现,该峰所对应的频率随温度变化不大,并且不与外加测试条件(比如引线的长短)的改变而变化,这说明:该峰属于样品本身的共振效应,即压电峰,且 9505 材料的谐振频率对于温度变化较为稳定,本文认为出现该压电作用可能与 PZT 反铁电—铁电相界处的反铁电双子晶格相互耦合作用有关^[3],随着温度升高,耦合作用增强,压电效应增强,压电峰值增高(图 3(a))但由于超过居里温度后导致顺电相出现,耦合作用进而减弱,压电峰减弱至消失(图 3(b)),基于设备的频段范围(最高为 120 MHz),我们不能测试更高频率的情况,进行更高频率的介电测量以及理论公式拟合,深入描述该压电效应产生的机制是今后努力的方向。

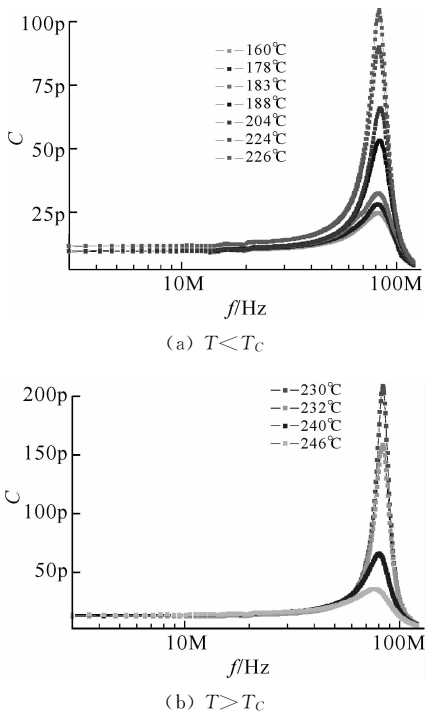


图 3 不同温度的介电谱

Fig. 3 Dielectric spectrum in different temperature

图 4 是样品在 250 °C 下的介电频谱,该温度下,压电效应的介电峰消失,介电常数不断下降,根据相变温度考虑,说明此时呈现完全顺电情况,注意这里的顺电相并不是超过居里点($T_c = 227\text{ °C}$)后随即出现,其原因也是由于样品中出现局部的成分微小程度的不均匀,导致微区的 T_c 存在分布造成。根据介电谱理论,复介电常数随频率的变化关系属于典型的介电弛豫,样品最可几弛豫时间可根据介电常数虚部极大值对应的频率算出,结果为 $1/(2\pi \times 67.1 \times 10^6) = 2.37 \times 10^{-9}\text{ s}$,其量级属于无线电频段,满足电子工业相关需要。图 5 是样品的漏电流和偏压的关系曲线,并结合图 4 发现样品的介电损耗稍大,主要有以下原

因:其一,压片时所用压力不够,导致素坯内部有微空隙,烧结温度没有控制好影响了陶瓷致密性;再者,测试时测试电极不平或者没有夹紧陶瓷样品,以及银电极内部质地不均匀,在高温和强电流作用下导致样品漏电流损耗加大;另外,也与施加的测试电压及频率有关系,这些问题将在后续研究中进行深入分析与解决。图 6 是以图 4 中复介电常数实、虚部为坐标轴绘制的 Cole-Cole 曲线,曲线呈现不对称形态,弛豫时间为多弛豫时间且呈非对称分布,不是典型的单一弛豫时间的德拜弛豫,属于极化弛豫的普适关系——多体模型,具体说,引起该弛豫的原因是钙钛矿结构中处于 B 位的不同能量相关态的钛离子和锆离子的低能量跃迁,带电粒子的跃迁激活能覆盖了广阔的能量区间,从而导致了非德拜型多弛豫时间分布的介电频谱的现象^[17]。

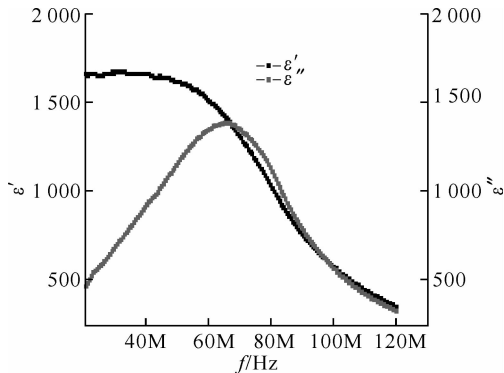


图 4 250 °C 样品介电频谱

Fig. 4 Dielectric spectrum in 250 °C

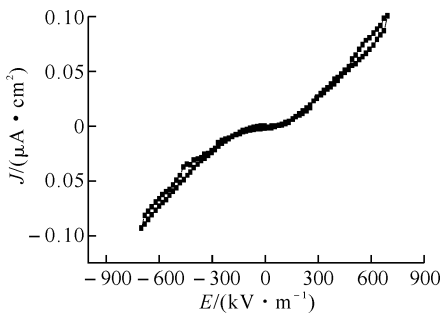


图 5 样品漏电流和偏置电场关系曲线

Fig. 5 Leakage current under bias voltage curves

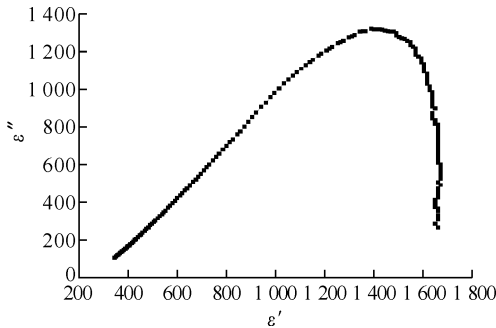


图 6 250 °C 样品的 Cole-Cole 曲线

Fig. 6 Cole-Cole curves in 250 °C

3 结 语

通过介电温谱的测试样品属于 9505 型铁电陶瓷,样品介电常数在较大温度范围内比较稳定($10^3 \sim 10^4$ 数量级)且数值很大,铁电相变属于钙钛矿结构的一级相变;介电频谱中,样品在 80 MHz 左右出现压电效应;顺电相区出现介电弛豫现象,不属于典型的德拜弛豫,而是极化弛豫的多体模型,即普适介电弛豫关系。

参考文献:

[1] 夏志国,李强. PZT 基反铁电材料的研究进展[J]. 人工晶体学报,2006,35(4):835 - 843.

[2] WANG Yong-ling, CHENG Zhi-ming, SUN Yang-ren, et al. Phase transition study of PZT 95/5 ceramics[J]. Physica B. 1988,150:168 - 174.

[3] 董显林,孙大志,王永令. PZT 基陶瓷反铁电—铁电电压电各向异性的研究[J]. 无机材料学报,1995,10(2):193 - 198.

[4] GONG Chang, FENG Yu-jun, XU Zhuo, et al. Chemical prepared niobium modified PZT-95/5 antiferroelectric ceramics and the field-induced phase transformation properties [J]. Journal of Electroceramics,2008,21:283 - 286.

[5] 倪尔瑚. 材料科学中的介电谱技术[M]. 北京:科学出版社,1999:11.

[6] 曾庆冰,李效东,陆逸. 溶胶—凝胶法基本原理及其在陶瓷材料中的应[J]. 高分子材料科学与工程,1998,14(2):138 - 143.

[7] 田红梅,毕宇,徐旺. 溶胶—凝胶法制备纳米钛酸钡

[J]. 武汉工程大学学报,2010,32(3):28 - 30.

[8] 边亮,杨世源,宋绵新,等. PEG 对溶胶—凝胶法制备 PZT 粉体性能的影响[J]. 化工新型材料,2007,35(1):48,49,66.

[9] 张立德. 纳米材料[M]. 北京:化学工业出版社,2000:1 - 139.

[10] 陈小兵,严峰,李春华,等. $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 陶瓷畴界粘滞运动的介电损耗模拟[J]. 物理学报,1999,48(8):1529 - 1534.

[11] 钟烈烈. 铁电物理学[M]. 北京:科学出版社,1996:342,351.

[12] 张良莹,姚熹. 电介质物理[M]. 西安:西安交通大学出版社,1991:203,433.

[13] 郑曙光,徐卓,冯玉军,等. 等静压和温度作用下 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_3$ 陶瓷的介电性能研究[J]. 西安交通大学学报,2002,36(10):1004 - 1007.

[14] 朱音哲,孙大志,刘恒,等. 梯度 PZT 铁电陶瓷的介电性质[J]. 上海师范大学学报:自然科学版,2006,35(4):58 - 60.

[15] NIE Heng-chang, FENG Ning-bo, CHEN Xue-feng, et al. Enhanced Ferroelectric Properties of Intragranular-Porous $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ Ceramic Fabricated with Carbon Nanotubes[J]. J Am Ceram Soc,2010,93(3):642 - 645.

[16] 田中哲郎. 压电陶瓷材料[M]. 陈俊彦,译. 北京:科学出版社,1982:45.

[17] Fasquelle D, Carru J C. Electrical characterizations of PZT ceramics in large frequency and temperature ranges [J]. Journal of the European Ceramic Society,2008,28:2071 - 2074.

Dielectric spectrum characterization for PZT9505 ceramic

ZHANG Chao , WEI Zhi-kui , YU Da-shu

(School of Physics & Electronic Information Science, Tianjin normal University, Tianjin 300389, China)

Abstract: PZT9505 ceramic made by Sol-Gel process was tested by dielectric spectrum including the dielectric spectrums for temperature and frequency, leakage current under bias voltage, respectively, the results showed that the Sol-Gel method could control the composition accurately compared with the traditional solid phase synthesis method, the sample has large and stable dielectric constants ($10^3 \sim 10^4$) in the large temperature range and piezoelectric effect occurred in electrical frequency range for industrial application. The dielectric relaxation for the sample is not typical Debye model but the many-body model on relaxation polarization.

Key words: Sol-gel; antiferroelectric; dielectric spectrum; many-body model

本文编辑:龚晓宁