

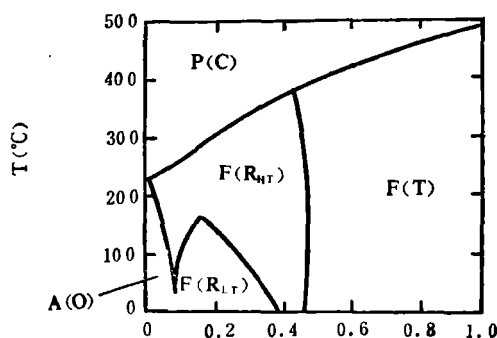
PZT95/5 型铁电陶瓷材料的热释电效应研究

王永令 冯锡淇 林盛卫

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘要——本文研究 PZT95/5 型多晶固溶体在两个菱方铁电相间相变时的热释电性质。制备了掺 Nb_2O_5 和 Sb_2O_3 的两类 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($1.5 \leq x \leq 8$) 陶瓷, 并进行了热释电性能测试。测得 ZT-Nb-25 组成的陶瓷在 $27^\circ\text{C} \sim 37^\circ\text{C}$ 温度范围的最高热释电系数达 $4.0 \times 10^{-2} \text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 。热释电系数、热滞和相变温度是采用电荷积分法和短路电流法进行测量的。本文最后讨论了相变时的热释电系数和剩余极化的变化。

对一般铁电陶瓷来说, 在居里温度附近, 其自发极化 P_s 随温度升高的变化是比较大的, 因而具有较大的热释电效应。但由于介电常数同时很快上升, 因而材料的热释电优值不大, 比不上 TGS。PZT95/5 型铁电陶瓷在室温附近存在两个结构稍有差异的铁电相 F_{RL} 、 F_{RH} 和一个反铁电相 $A(O)$ 。从 PbTiO_3 - PbZrO_3 相图(图 1)上可以看到, 在较宽的温度组成范围内, 可利用 F_{RL} - F_{RH} 相变点附近自发极化变化 (ΔP_s) 随温度变化较大的特性, 获得具有较大热释电系数的材料。因为这类材料与一般的铁电陶瓷不同, 它们的介电常数不大, 而且在相变过程中变化亦很小, 因此材料的优值可能较高。这些优点在电性测试中已得到证实。利用这种材料制成热释电探测器, 在理论上可达到与 TGS 相匹敌的灵敏度, 加上陶瓷具有易加工成各种形状、尺寸, 受环境影响小、价格低廉等优点, 在热释电效应的应用方面是很有前途的。


 图 1 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 相图^[6]

二

铁电体的热释电效应一般定义为自发极化 P_s 随温度的变化, 在恒定应力和恒定电场下的热释电系数 \mathcal{P} 定义为

$$\mathcal{P} = (\partial P_s / \partial T)_{E, \sigma}, \quad (1)$$

式中 P_s 为自发极化, T 为温度, E 为电场, σ 为弹性应力。 \mathcal{P} 是个宏观物理参数, 从热释电的热力学分析获得如下表达式^[1]:

$$\mathcal{P}_T = \mathcal{P}_T^e + d_{ijk}^T C_{jklm}^T \alpha_{lm}^e, \quad (2)$$

式中 \mathcal{P}_T 为总的热释电系数, 在恒定应力下测得。 \mathcal{P}_T^e 为一级热释电系数, 在恒定应变下测得。式(2)右边第二项是由晶体热形变引起的, 称为二级热释电系数, 其中 d 为压电系数, C 为弹性刚度系数, α 为热膨胀系数。表 1 列出各类热释电体的一级和二级热释电系数。PZT95/5 型铁电陶瓷材料的压电效应很小, 因而二级热释电效应也较其他铁电陶瓷小, 我们测量得到的总效应主要决定于一级热释电效应。

表 1 各类热释电体在室温下的一级、二级和观察到的热释电效应^[2]

	材 料	点群对称	观察到的总效应 ($\mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)	计算到的二级效应 ($\mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)	一级效应 ($\mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)
陶 瓷	BaTiO ₃	∞mm	-190	+80	-270.0
	Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ +1Wt%Nb ₂ O ₅	∞mm	-50	+60	-110
	Pb(Zr _{0.95} Ti _{0.05})O ₃ +1Wt%Nb ₂ O ₅	∞mm	-268.0	+37.7	-305.7
单 晶	Sr _{0.5} Ba _{0.5} Nb ₂ O ₆	4mm	-550	-21.0	-529.0
	TGS	2	-270	+60.0	-330.0
	LiTaO ₃	3m	-176	+2.00	-178
	LiNbO ₃	3m	-83	+12.9	-95.9
	Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅	2mm	-100.0	+41.8	-141.8

各类热释电体一级热释电效应的微观本质目前正在研究中。一般常用的菱方-四方相界处所组成的 PZT 陶瓷材料, 在远离居里温度时其自发极化随温度的变化比较小, 只有在居里温度附近即铁电-顺电相界区, 由于它的结晶学结构从菱方或四方转变为立方结构, 自发极化在消失的过程中剧烈变化, 才能得到大的热释电效应。然而这类组成的 PZT 陶瓷的介电常数都比较大, 在居里温度附近更由于发生结构相变的过程中 dP/dE 急剧上升而导致介电常数突变, 因此它们的热释电值不高, 也不稳定。而对于 PZT95/5 型铁电陶瓷, 在室温附近存在两个铁电相的相变点, 这两相的自发极化变化也有几个微库, 相转变温度范围只有几度, 因而热释电系数较大。而且因为这两个相同属菱方铁电相 (F_{RH} 表示高温菱方铁电相, F_{RL} 表示低温菱方铁电相), 在结晶学结构上没有多大变化, 有人认为可能是自发极化的方向稍有转动, 因而每次来回相变, 自发极化并不损失, 但都能释放电荷而不需要对材料重新预极化。

三

本工作研制的 ZT(Nb)-25 陶瓷材料的化学组成是 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.975}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3 + 1\text{Wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$, 它是一种 PZT95/5 型铁电陶瓷, 采用常规陶瓷工艺制成。它的烧结密度大于 $7.6 \text{g}/\text{cm}^3$ 。加工后的试样尺寸为 $\phi 18 \times 1.5(\text{mm})$, 两圆面焙烧全银电极, 极化后进行介电、压电和热释电性能测试。主要电性能列于表 2。用相变温度测试仪^[7]测得的 $\epsilon-T$ 曲线示于图 2, 在室温附近没有明显的转折点。该材料的静态 $d_{33} \approx 70 \times 10^{-12} \text{C}/\text{N}$, $k_p \approx 0.1$, $P_r = 32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。此外, 用电荷积分法测定了剩余极化随温度的变化, 记录曲线示于图 3; 用短路

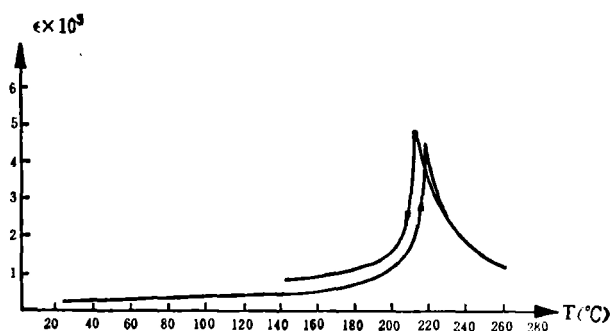


图 2 ZT(Nb)-25 铁电陶瓷的 $\epsilon-T$ 曲线

电流法测定了热释电系数随温度的变化, 曲线示于图 4。测量时样品浸入硅油中, 以每秒 0.2°C 左右的升温速率从 9°C 开始升温。积分电容为 $20 \mu\text{F}$, 信号由静电计输出, X-Y 记录仪记录。短路电阻为 $10 \text{k}\Omega \sim 100 \text{k}\Omega$, 直接由 X-Y 记录仪记录。这两种方法都足以防止样品漏导的影响, 样品的绝缘电阻大于 $10^9 \Omega$ 。两种方法测得的热释电系数是一致的。 32°C 的热释电系数高达 $4800 \mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ 。室温下该材料的介电常数为 250, 由此计算响应率优值高达 $6.4 (\text{C} \cdot \text{m}/\text{W} \times 10^{-12})$, 与 TGS 的优值 ($4.6 \text{C} \cdot \text{m}/\text{W} \times 10^{-12}$) 差不多, 因此是一种很有希望的热释电材料。

表 2 ZT(Nb)-25 和一些常用热释电材料的性能

材 料	介电常数 ϵ	居里温度 $T_c(^{\circ}\text{C})$	体积比热 $C_v(\text{J}/\text{m}^3\text{K} \times 10^{-6})$	热释电系数 $\mathcal{P}(\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K})$	响应率优值 $M_r[\mathcal{P}/C_v \cdot \epsilon]$ ($\text{C} \cdot \text{m}/\text{W} \times 10^{-12}$)
ZT(Nb)-25[26°C]	250	215	~ 3.0	-4800	6.4
ZT(Nb)-25[35°C]	250	215	~ 3.0	-260	0.35
$\text{PbTi}_{0.07}\text{Zr}_{0.93}\text{O}_3$ ^[3] +1% Nb_2O_5	281	~ 210	~ 2.6	-310	0.42
PbTiO_3 (陶瓷) ^[4]	142	492	3.2	-270	0.59
LiTaO_3 ^[4]	54	618	3.16	-230	1.35
TGS ^[4]	35	49	2.5	-400	4.6
PVF_2 ^[5]	11	120	2.4	-30	1.1

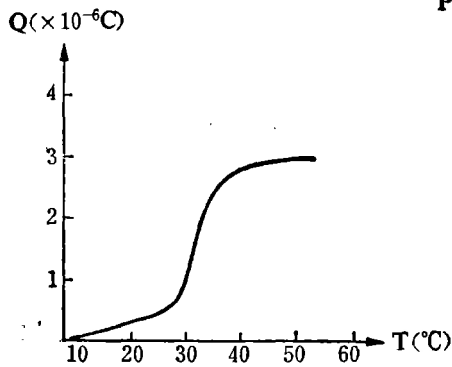


图3 用电荷积分法测得的 ZT(Nb)-25 的热释电曲线

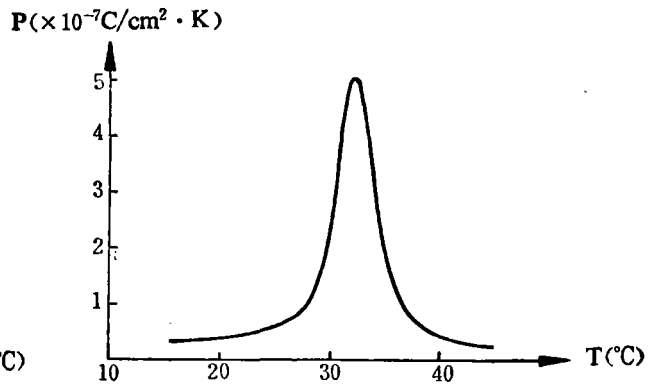


图4 ZT(Nb)-25 的热释电系数随温度变化曲线

四

由于 ZT(Nb)-25 材料具有上述一系列优越的热释电性能,我们利用该材料试制了实验用的热释电探测器。其中瓷片尺寸为 $1.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$, 厚度为 $0.050 \sim 0.060 \text{ mm}$, 两面抛光, 灵敏区的上电极是 $\phi 1.0 \text{ mm}$ 的半透明 Cr, 下电极是 $\phi 1.2 \text{ mm}$ 的 Cr/Au 双层电极。以管型 TO-5 方式封装。器件的极化温度为 120°C , 极化电场大于 2 kV/mm , 在电场下冷却至室温。也可以在室温下极化, 其电场强度约为 4 kV/mm 。

器件性能见表 3。器件的测试条件: 黑体温度 500 K , 调制频率 20 Hz , 放大器带宽 6 Hz , 增益 60 db 。探测器 D^* 和 \mathcal{R}_V 按下述公式计算。

$$D^* = \frac{V_s}{V_n} \cdot \frac{1}{W} \cdot \sqrt{A} \cdot \sqrt{\Delta f}, \quad (3)$$

$$\mathcal{R}_V = V_s / K \cdot W, \quad (4)$$

式中 W 为灵敏区所接受的辐射功率, 对 $\phi 1.0 \text{ mm}$ 的灵敏区, $W = 0.153 \mu\text{W}$ (23°C), K 为放大器的放大倍数, V_s 为信号电压, V_n 为噪声。

表 3 器件性能

样品编号	1	7	11
V_s (mV)	40	36	37
V_n (mV)	0.32	0.4	0.30
\mathcal{R}_V (V/W)	262	236	242
D^* (500, 20, 1) ($\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$)	1.8×10^8	1.3×10^8	1.7×10^8

五

从以上实验可以得出如下几点结论:

1. ZT(Nb)-25 材料在室温时处于 PZT 相图中的反铁电 $A(O)$ 相和铁电 F_{RL} 相的相界处, 经极化后处于 F_{RL} 铁电相, 升温到 32°C 左右就相变为 F_{RH} 相, 相变温度区域大约为

27°C~37°C。

2. $F_{RL} \longleftrightarrow F_{RH}$ 相变具有可逆性, 即每次相变都释放电荷, 试样不需重新极化, 两相的自发极化变化有 $4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右, 而且介电常数变化很小, 这使我们设想这类相转变不完全属于结构相转变, 在相变过程中自发极化的指向有变化, 但绝对值不变。

3. ZT(Nb)-25 材料在 32°C 左右的最高热释电系数达 $4800\mu\text{C}/\text{m}^2\cdot\text{K}$, 比 TGS 高一个数量级左右, 在已知的各类热释电材料中居首位, 响应率优值也稍大于 TGS, 可用于各种热释电应用中。

应该指出, 我们用 ZT(Nb)-25 铁电材料作 $F_{RL} \longleftrightarrow F_{RH}$ 相变机理研究, 并不是说它已是一个很合适的热释电探测器材料, 这个材料用于热释电探测器还有不足之处:

1. 该材料的介质损耗较大, $\tan\delta$ 约为 $(3\sim 5)\times 10^{-2}$, 因而试制器件的灵敏度只达到 LiNbO_3 晶体的水平。

2. 已有不少文献报道 $F_{RL}-F_{RH}$ 相变是一级相变, 存在热滞。

上述问题随着工作的深入将会得到克服, 此类材料在热释电方面的应用有着广阔的前景。

致谢——张雁行、瞿翠凤等同志参加了测试工作, 图 3 和图 4 由同济大学研究生秦树基同志提供, 在此致以衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] W. G. Cady, *Piezoelectricity, an introduction to the theory and application of electromechanical phenomena in crystals*, New York: Dover Publication, 1964.
- [2] A. S. Bhalla and R. E. Newnham, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **58** (1980), K19.
- [3] B. Hardiman, C. P. Reeves and R. R. Zeyfang, *Ferroelectrics*, **12** (1976), 163~165.
- [4] H. P. Beerman, *Infrared Phys.*, **15** (1975), 235~237.
- [5] S. T. Liu, Donald Long, *Proc. IEEE*, **66** (1978), 1, 14~26.
- [6] B. Jaffe, W. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, London-New York: Academic Press, 1971, 136.
- [7] 王永令等, 全国铁电压电陶瓷材料第二届专业会议论文摘要汇编(上), 1980, 79

PYROELECTRIC PROPERTIES OF PZT 95/5 TYPE FERROELECTRIC CERAMICS

WANG YONGLING, FENG XIQI, LIN SHENGWEI
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The pyroelectric properties of PZT 95/5 type polycrystalline solid solution in the transition between the two rhombohedral ferroelectric phases have been investigated. Two series of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($1.5 \leq x \leq 8$) ceramics doped with Nb_2O_5 or Sb_2O_3 are developed and tested. The highest pyroelectric coefficient measured in the present work for the ZT-Nb-25 composition is about $4.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ at the temperature range of $27^\circ\text{C} \sim 37^\circ\text{C}$. The pyroelectric coefficient, thermal hysteresis and transition temperature are measured using two typical methods—charge integral method and short circuit current method. The pyroelectric coefficient and variation of remnant polarization between the two states are discussed.