

改性 PZT 陶瓷在 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变时的热释电效应

秦树基* 王永令** 林盛卫**

摘要——本文研究了掺 Nb、Sb、Bi 改性的二元系 PZT 陶瓷和组成为 $PbZrO_3-Pb(Nb_{1/2}, Fe_{1/2})O_3-PbTiO_3$ 的三元系 PZT 陶瓷在 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变时的热释电效应, 并从相变的观点讨论了它们在红外探测、热成像、热电换能中可能的应用方式和前景。

一、引 言

热释电材料有单晶、陶瓷、有机高分子聚合物三大类。由于单晶具有优良的性能, 故最先得到了应用。但是陶瓷与单晶相比具有一系列众所周知的优点, 因此热释电陶瓷也受到了广泛的重视, 发展很快。尤其是组分靠近铁电-反铁电相界的改性 PZT 陶瓷在 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变时既有高的热释电系数、又有比较低的介电常数这一特点使得它在红外探测、热成像、热电换能方面成为很有前途的一种材料。对这种相变时热释电效应的研究已取得不少进展^[1~3]。然而在国内, 热释电陶瓷的研究才开始。早先已观察到掺 Nb 的 PZT 样品 (PZT(Nb)-25) 在 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变时有相当大的热释电效应^[4]。本文则进一步具体地研究了添加 Nb、Sb、Bi 改性的二元系 PZT 陶瓷和添加 $Pb(Nb_{1/2}, Fe_{1/2})O_3$ 的三元系 PZT 陶瓷的 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变热释电效应, 并从相变的观点讨论了它们可能的应用方式和前景, 以期对改进材料的性能、促进材料的应用和相变机理的研究有所帮助。

二、PZT 陶瓷的相变

组分靠近铁电-反铁电相界的改性 PZT 陶瓷的 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变热释电效应较之一般铁电陶瓷的铁电-顺电相变热释电效应有以下几个特点: 1. 既有高的热释电系数, 又有较低的介电常数, 故材料的优值比较高。2. 相变温度离室温近, 便于应用。3. 电导率和相变温度等参数可以通过变化组分或添加物按需要加以调整, 比较灵活。4. $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变是可复现的, 不需要重新极化。图 1 表示实际测得的 PZT(Nb)-25 样品的剩余极化-温度曲线和介电常数-温度曲线。

本文 1982 年 8 月 3 日收到。

* 同济大学物理系; ** 中国科学院上海硅酸盐研究所。

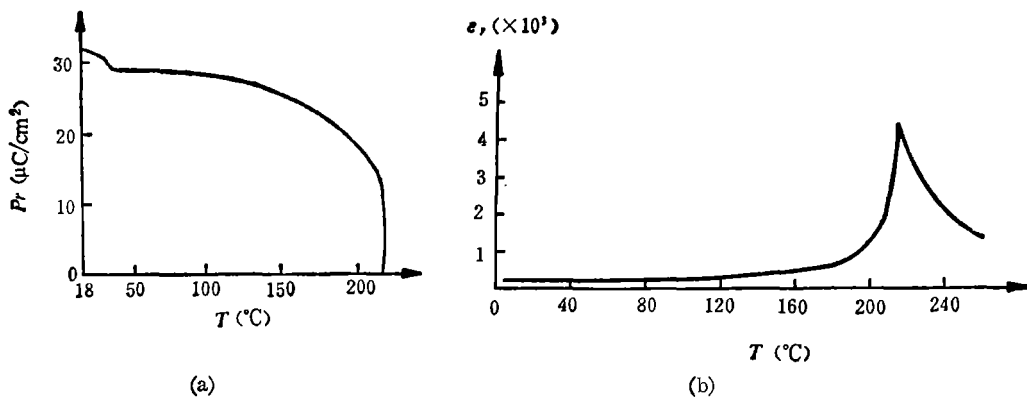


图1 PZT(Nb)-25 样品的 P_r - T 和 ϵ_r - T 曲线
(a) P_r - T 曲线 (b) ϵ_r - T 曲线

三、样品制备和实验方法

材料采用常规陶瓷工艺制备。样品尺寸有两种， $\phi 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 和 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 。样品在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 硅油中以 $2 \sim 3\text{ kV}/\text{mm}$ 的电场极化十分钟左右。

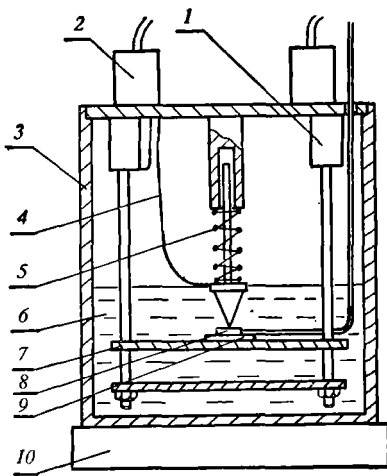


图2 实验装置

1—绝缘柱；2—电缆接头；3—黄铜外壳；4—引线；5—弹簧；6—变压器油；7—样品架；8—热电偶；9—样品；10—加热器或冷却器

为研究 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变时的热释电效应，设计建立了热释电测试装置，如图 2 所示。样品的热释电系数一般用电荷积分法测量，它既简单又准确，但要求知道两个温度点的 P_r 值，故只能用于一些分立的温度点上的测量，不容易得到热释电系数随温度的连续变化，想要反映 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变时的热释电效应，求相变温度和热滞尤为困难；相反，线性升温法却可直观地反映出热释电系数 \mathcal{P} 随温度 T 的变化，准确地定出相变温度和热滞。故样品的热释电系数同时采用电荷积分法和线性升温法测定，获得了一致的结果。测出了包括一级效应和二级效应在内的总的热释电效应^[5]。线性升温法中，温度变化速率以手动方式控制，采用的温度变化速率为 $2 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

四、实验结果

由表 1 和图 3 可见，PZT(Nb) 型陶瓷在 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变时，峰值热释电系数随 PbTiO_3 含量的减小而增大，在铁电-反铁电相界附近迅速增大。就所研究的几种样品而言，室温 (22°C) 下的热释电系数在 PbTiO_3 含量减小时变化不大，但在铁电-反铁电相界附近有所增加。PZT(Sb) 型陶瓷在相变时也有较大的热释电系数，而 PZT(Bi) 型陶瓷在相变时仅

有较小的热释电系数。热滞随添加物和组分而变化, 随 PbTiO_3 含量的减小而增大, 在铁电-反铁电相界附近明显变大。相变温度随 PbTiO_3 含量的减小而降低, 由相变时的热释电反常可以方便地确定 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相界。图 4 是用我们的实验装置测得的 PZT(Nb)-25 样品的 $\mathcal{P}-T$ 曲线。

表 1 二元系改性 PZT 陶瓷的测量结果

	Nb-25	Nb-35	Nb-40	Nb-50	Sb-50	Sb-70	Bi-70	Bi-100
$\mathcal{P}(22^\circ\text{C})(10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2\cdot^\circ\text{C})$	3.1	2.5	2.3	2.4	3.3	2.7	3.3	2.2
$\mathcal{P}_m(10^{-7}\text{C}/\text{cm}^2\cdot^\circ\text{C})$	升温	4.6	3.1	2.7	2.5	4.1	3.0	1.4
	降温	5.2	3.4	3.0	2.9	4.6	3.4	1.6
相变温度(升温)($^\circ\text{C}$)	32.6	46.9	51.8	63.1	34.1	59.8	35.2	69.1
热滞($^\circ\text{C}$)	2.5	2.1	2.0	1.9	3.5	2.2	7.9	3.9

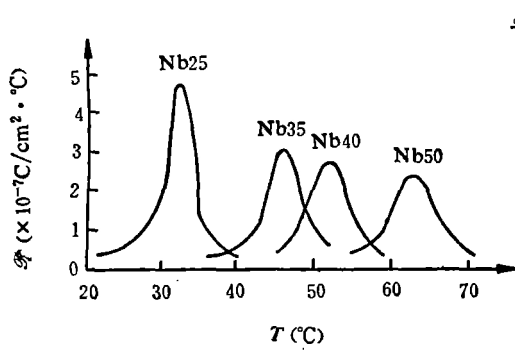


图 3 PZT(Nb)型陶瓷(升温时)的 $\mathcal{P}-T$ 曲线

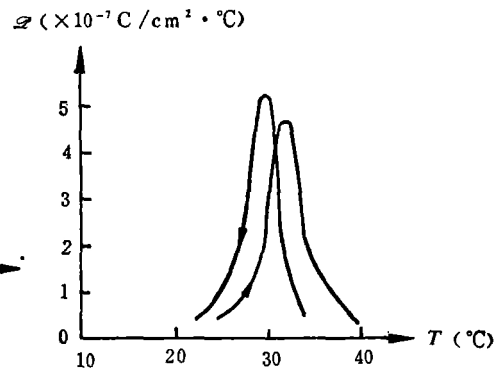


图 4 PZT(Nb)-25 样品的 $\mathcal{P}-T$ 曲线

由表 2 可见, 三元系 PZT 陶瓷的热释电性较二元系复杂。在 PbTiO_3 含量不变时, 随着 $\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})\text{O}_3$ 含量的增加, 相变温度升高, 峰值热释电系数减小, 当 $\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}, \text{Fe}_{1/2})\text{O}_3$ 含量达 28% 时(1* 样品), 就已观察不到 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变。值得注意的是, 1* 样品的 $\mathcal{P}/\varepsilon_r$ 在 $20\sim 50^\circ\text{C}$ 间近似不变, 这对红外探测是有利的。

表 2 三元系 PZT 陶瓷的测量结果

	$\mathcal{P}_m(10^{-7}\text{C}/\text{cm}^2\cdot^\circ\text{C})$		$\mathcal{P}(22^\circ\text{C})(10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2\cdot^\circ\text{C})$	相变温度($^\circ\text{C}$)	热滞($^\circ\text{C}$)
	升温	降温			
1*	探测不到 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变		3.6		
2*	0.73	0.64	3.3	79.0	
3*	1.5	1.4	3.1	70.1	2.2

注: 1* 样品的化学组成式是 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.68}\text{Fe}_{0.14}\text{Nb}_{0.14}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$;

2* 样品的化学组成式是 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.68}\text{Fe}_{0.08}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$;

3* 样品的化学组成式是 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.86}\text{Fe}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$

五、讨 论

由表 3 可见, 虽然改性 PZT 陶瓷在 $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ 相变时具有远较 TGS、LiTaO₃、SBN 为大的热释电优值 F_i 、 F_v 、 F_D , 但是由于这种相变是存在有热滞的一级相变, 所以它的有效程度不免要受影响。对红外探测应用, 热滞是个重要的参数。由于热滞的存在使相变在紧靠相变温度的一个小的温度范围内有交替的温度循环发生时(就象热释电探测实际上所发生的那样), 实质上变成不可逆了^[7]。文献上报道, 不管是对调制频率还是对温度变化幅度的限制^[8, 2], 归根结底都是对温度变化幅度的限制, 看它是大于还是小于材料的热滞。而对调制频率的限制则不单取决于材料的热滞, 还与其他因素有关, 比较复杂。因此对与热滞相比为大的温度循环, 确实可以充分利用相变时强的热释电效应获得高的电荷、电压灵敏度, 因为这种相变中介电常数 ϵ_r 和比热 σ' 仅有相当小的变化。对与热滞相比为小得多的温度循环, 则可利用相变前 \mathcal{P} , 随 T 变化较大的特点来获得较高的热释电系数。显然, 为便于应用, 希望相变温度靠近室温。用 PZT(Nb)-25 做的红外探测器在 23°C 实测的 $D^*(500, 20, 1) = 1.7 \times 10^8 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}^{[4]}$, 所以对要求不高的应用, 象改性 PZT 这样价格低廉、探测器制作工艺简单的材料是比较理想的。

对热成像和多元阵列, 改性 PZT 陶瓷的优点是容易制成较大块的均匀材料; 电导率可以通过稍稍变更组分按需要加以调整, 而不会严重影响任何其它的性质; 适当选择电阻率

表 3 材料热释电优值的比较

	居里温度 $T_c(^{\circ}\text{C})$	介电常数 ϵ_r	介电损耗 $\text{tg}\delta$	比热 $C'(J/\text{cm}^3 \cdot ^{\circ}\text{C})$	热释电系数 $\mathcal{P}(10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$	$F_i = \mathcal{P}/C'$ ($10^{-8}\text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$)	$F_v = \mathcal{P}/C' \epsilon_r$ ($10^{-10}\text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$)	$F_D = \mathcal{P}/C' \sqrt{\epsilon_r \text{tg}\delta}$ ($10^{-8}\text{C} \cdot \text{cm}/\text{J}$)
TGS(25°C)	49	35	0.025 ^[6]	2.5	3.5	1.4	4.0	1.5
LiTaO ₃ (25°C)	660	47	0.006 ^[6]	3.16	1.9	0.6	1.3	1.1
SBNi _(x=0.50)	121	380	0.003	2.1	6.5	3.1	0.81	2.9
PVF ₂ ^[9]	120	11	0.023	2.4	0.3	0.13	1.1	0.26
PZT(Nb)-25(22°C)	215	250	0.03	~3.0	3.1	1.0	0.4	0.37
PZT(Nb)-25(32°C)	215	~250	0.03	~3.0	46	15	6.1	5.6
PZT(Sb)-50(22°C)	202	280	0.024	~3.0	3.3	1.1	0.39	0.42
PZT(Sb)-50(34°C)	202	~280	0.024	~3.0	41	13	4.8	5.2
PZT(Bi)-70(22°C)	204	388	0.023	~2.5	3.3	1.3	0.34	0.45
PZT(Bi)-70(35°C)	204	~388	0.023	~2.5	14	5.7	1.5	1.9
1*(22°C)	224	318	0.018	~2.5	3.6	1.4	0.45	0.59
2*(22°C)	220	314	0.012	~2.5	3.3	1.3	0.42	0.68
3*(22°C)	224	313	0.010	~2.5	3.1	1.3	0.40	0.71

注: PZT(Nb)-25 的化学组成式是 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.975}\text{Ti}_{0.025})\text{O}_3 + 1\text{WT}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$;

PZT(Sb)-50 的化学组成式是 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3 + 1\text{WT}\% \text{Sb}_2\text{O}_5$;

PZT(Bi)-70 的化学组成式是 $\text{Pb}_{0.925}\text{Bi}_{0.05}(\text{Zr}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_3$

可把场效应管的偏置电阻从探测器中省去; 它的介电常数较高, 有利于减小杂散电容的影响。故也是一种有实用价值的材料。

为了充分利用改性 PZT 陶瓷在 $F_{(RL)}$ — $F_{(RH)}$ 相变时所释放的大量的热释电电荷, 做成热电换能器是十分有利的。因为这种相变是可复现的, 两相之间 P_r 的变化为 $3\sim 4\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 相变中 ϵ_r 变化小, 加上相变温度离室温近, 热源和冷源都不难解决, 所以把样品依次在冷源和热源之间作大的温度循环, 便可做成小型高压交流或直流电源。象 PZT (Nb)-25 和 PZT (Sb)-50 都是值得一试的材料。当然, 要真正实用还有待于作进一步的理论分析和实验研究。

六、结 论

对慢响应, 改性 PZT 陶瓷的 $F_{(RL)}$ — $F_{(RH)}$ 相变热释电效应可加以充分利用; 但是对快响应, 热滞是有待于克服和进一步研究的问题。为扩大应用, 一方面应尽量减小材料的热滞, 另一方面必须对材料在相变温度附近的动态热释电响应进行研究, 弄清热滞对动态响应的影响。减小热滞的途径, 一是发展三元系 PZT 陶瓷, 二是使二元系 PZT 陶瓷的组分偏离铁电-反铁电相界来减小一级相变效应的影响。当然, 在某些特殊的场合也许能直接应用在该相界附近有高热释电系数的特点。改进材料性能的另一个目标是降低相变温度和减小介电损耗。就本文所研究的材料而言, 虽对要求不高的红外探测和热电换能有一定的应用价值, 但还存在有热滞和介电损耗大等缺点, 有待于进一步改进。三元系 PZT 陶瓷虽是初次试制, 但已显出它的一些特点, 象介电损耗较低、性能调节范围宽等, 有必要作深入的研究。

参 考 文 献

- [1] Zeyfang R. R., Sehr W. H. and Kiehl K. V., *Ferroelectrics*, **11**(1976), 355~358.
- [2] Clarke R. et al., *Ferroelectrics*, **11**(1976), 359~364.
- [3] Henson R. M., Zeyfang R. R. and Linhart E., *Ber. Dt. Keram. Ges*, **55**(1978), 373~375.
- [4] 王永令, 冯锡祺、林盛卫, *红外研究*, **1**(1982), 9~14.
- [5] Bhalla A. S. and Newnham R. E., *Phys. Stat. Sol*(a), **58**(1980), K19.
- [6] Whatmore R. W., Herbert J. M., *Phys. Stat. Sol.* (a), **61**(1980), 73~80.
- [7] Appleby D., Porter S. G. and Ainger F. W., *Ferroelectrics*, **14**(1976), 715~717.
- [8] *British Patent*, No. 1514472(1980).
- [9] Liu S. T. and Donald Long, *Proceedings of the IEEE*, **68**(1978), 14~25.

PYROELECTRIC EFFECT OF MODIFIED PZT CERAMICS AT THE $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ TRANSITION

QIN SHUJI,* WANG YONGLING,**LIN SHENGWEI**

ABSTRACT

The pyroelectric effect of the modified binary PZT ceramics doped with Nb, Sb, Bi and the ternary PZT ceramics in composition of $PbZrO_3-Pb(Nb_{1/2}, Fe_{1/2})O_3-PbTiO_3$ system at the $F_{(RL)}-F_{(RH)}$ transition is studied. The possible way and prospects of their applications in infrared detection, thermal imaging and heat-electric energy conversion are discussed from the viewpoint of phase transition.

* Department of Physics, Tongji University.

** Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica.