

梯度 PZT 铁电陶瓷的介电性质

朱音音, 孙大志, 刘恒, 朱玉丹, 朱杰

(上海师范大学 生命与环境科学学院, 上海 200234)

摘要: 采用常规陶瓷制备方法制备了单组分锆钛酸铅(PZT)和梯度 PZT 铁电陶瓷材料. 对两者的介电特性进行了比较和研究. 单组分样品在相变处介电常数出现峰值, 而通过热扩散形成的梯度铁电陶瓷能拓宽相变区域, 在较宽的温度范围内获得较高的介电常数.

关键词: 梯度材料; PZT; 相变; 介电常数

中图分类号: TN304.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2006)04-0058-03

0 引言

所谓梯度材料是以计算机辅助材料设计为基础, 采用先进的材料复合技术, 使构成材料的要素(组成、结构)沿厚度方向由一侧向另一侧呈连续变化, 从而使材料的性质和功能也呈梯度变化的新型材料^[1]. 作为 21 世纪最有发展前景的新型材料之一, 梯度材料是由日本学者平井敏雄、新野正之等人于 1984 年首次提出^[2], 并于 1987 年开始进行这方面的研究. 梯度材料一出现就引起了世界各国的广泛兴趣和关注. 日本已经将其列入日本科学厅资助的重点研究开发项目, 美国在 1993 年国家标准技术研究所开始开发超高温耐热氧化保护涂层为目标的梯度材料研究项目. 法、德、瑞士、俄等国的研究机构纷纷开展此项工作^[2]. 虽说迄今为止梯度材料的发展不到 20 年, 但其研究开发却十分迅速, 特别是日、德、美等先进工业国不论是对梯度材料组织结构、性能, 还是他们的制备工艺、设备以及材料应用方面都取得了令人瞩目的成果. 梯度材料的研究正在向多学科交叉, 多产业合作及国际化的方向发展. 今后的研究仍将针对具体应用目标, 以材料设计为核心, 开发各种尺寸、复杂形状的梯度材料, 进一步拓展其应用领域, 制备和发展梯度材料是当今材料相关科学研究的重要组成部分.

铁电体的结构和组成对材料性能有多方面的影响^[3-5], 其中, 对热释电性能的影响十分显著, 因此, 通过调节材料组分和结构, 可设计制备新型的热释电材料. 1995 年, 在多组分复合的热释电陶瓷材料的研究中发现, 不同组分分布的材料与单组分相比, 具有更宽的工作温度范围和较高的热释电系数^[6]; 在复合陶瓷材料的非线性热释电效应的研究中, 采用了不同的复合方法制备 PZT 及 PMN(铌镁酸铅)铁电陶瓷等, 相变温度范围与单组分相比, 明显拓宽^[7, 8]. 但是, 对相关材料的介电性能研究未见报道, 本工作通过陶瓷材料常规制备方法制备 PZT 梯度材料, 在较宽温度范围内, 提高介电常数. 所制备的梯度陶瓷材料的介电常数在 10℃ 的温度范围内可比常规材料提高 300% 左右, 表明这种方法是开发新型高介电材料的有效途径.

收稿日期: 2006-04-30

基金项目: 上海市教委和上海市教育基金会曙光计划(04SG48); 上海市科委浦江人才计划资助(05PJ14082).

作者简介: 朱音音(1981-), 女, 上海师范大学生命与环境科学学院硕士研究生. 孙大志(1965-), 男, 上海师范大学生命与环境科学学院教授.

1 实验

单组分的陶瓷样品的材料组成取为 $\text{PbZr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_3$, $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 和 $\text{PbZr}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_3$, 分别简记为 PZT97/3, PZT96/4, PZT95/5 和 PZT94/6, 采用常规陶瓷制备工艺制备样品, 在 1320°C 、 1340°C 、 1360°C 分别烧结 1h, 样品加工成直径为 15mm、厚度为 1mm 的圆薄片, 两边镀银电极, 采用匀速降温, 在 TH2818 阻抗测量仪测量样品的电容 C , 测量频率为 1KHz. 在制备梯度材料时, 先将不同的组分叠层, 压制成坯, 在烧结过程中通过热扩散, 形成组分的梯度分布. 其介电性能的测量方法与单组分相同.

2 结果与讨论

单组分样品的介电常数随温度的变化关系由图 1 所示, 对 4 种不同组分, 在某一温度, PZT 的介电常数都会分别出现极大值, 原因是随着温度的增加, 引起了晶体结构的变化, 在相界处发生菱方相 - 立方相的转变, 晶格结构的突变使物理性能出现异常, 即介电常数在相界附近出现极大值^[3]. 图中还可以看到, 在 Zr/Ti 比在 97/3 与 94/6 之间, 随 PZT 组分中 Ti 的含量的增加, 介电常数增加, 相变温度升高, 这是因为 Ti^{4+} 离子的离子半径比 Zr^{4+} 离子离子半径小, 更容易迁移.

图 2 给出的是单组分和 PZT97/3, PZT96/4 叠层的样品的介电常数的变化. 从图中可以看出, 通过 2 组分的叠层, 相变温度范围明显拓宽, 而介电常数有略微的下降. 采用具有不同组分的单组分叠层来制备多组分梯度材料, 扩展相变温度范围, 即在一定的温度范围内保持稳定的介电常数, 可以有效地提高热电转换效率等, 因此实用性大大增强. 室温时, 离子(原子)在晶格平衡位置附近作振动, 当温度升高时, 热运动加剧, 离子能脱离平衡位置而迁移, 由于界面之间各离子含量存在浓度差, 因此发生离子扩散. Zr^{4+} 离子和 Ti^{4+} 离子分别从各自高含量区向低含量区扩散^[9], 这就是多组分梯度材料有比较宽的介电峰的原因.

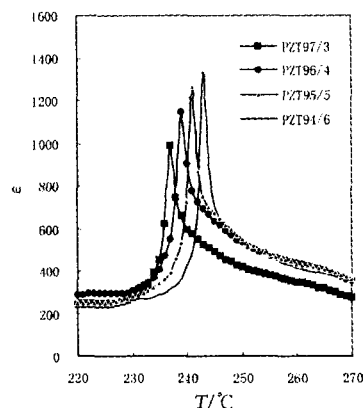


图 1 不同的单组分 PZT 陶瓷的介电常数随温度的变化

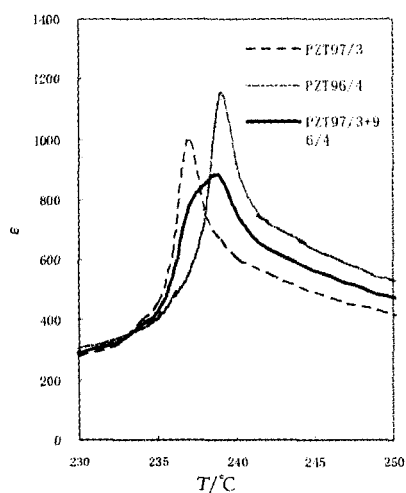


图 2 PZT97/3 和 PZT96/4 梯度材料的介电常数随温度的变化

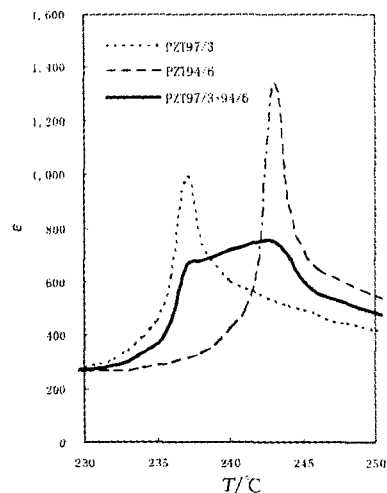


图 3 PZT97/3 和 PZT94/6 梯度材料的介电常数随温度的变化

图 3 给出的是单组分和 PZT97/3、PZT94/6 叠层的样品的介电常数的变化. 从图中也看到了类似图 2 的特征. 但与图 2 对比, 可以发现, Zr^{4+} 离子或 Ti^{4+} 离子的离子浓度相差较大的单组分所叠层的材料具

有较宽的相变温度范围^[10],这说明相变温度宽度可以通过调节相应的离子浓度差来加以控制.可以预计,进一步拉大离子浓度差,可望更有效地展宽相变温度范围.离子浓度相差不大的组分之间,离子扩散的影响很小,相变温度范围窄;而离子浓度相差较大的组分之间,离子扩散的影响较大,相变宽度明显拓宽.这是由于离子浓度相差越大,相变温度相差就大,离子扩散越容易.

3 结 论

(1)单组分 PZT 材料 Zr/Ti 比在 97/3 与 94/6 之间时,随 PZT 组分中 Ti 的含量的增加,介电峰值增加、相变温度升高;

(2)与单组分 PZT 材料相比,多组分叠层后通过热扩散形成的梯度 PZT 材料的相变温度的范围得到拓宽;

(3)PZT 梯度材料 Zr/Ti 比相差越大,相变温度范围越宽,能在宽温度范围内大幅度提高介电常数.而微观结构与宏观性能之间的相互关系有待于进一步研究.

参考文献:

- [1] UCHINO K. Ferroelectric device [M]. New York: Marcel Dekker. 2000.
- [2] SHEN M, DUWEZ P E. Gradients in composite materials [J]. Mater Sci Eng, 1972,10:1.
- [3] XU Y H. Ferroelectric materials and their applications [M]. New York: North - Holland, 1991.
- [4] SUN D Z, REN X, K OTSUKA. Stabilization effect in ferroelectric materials during aging in ferroelectric state [J]. Appl Phys Lett. 2005,87:142903.
- [5] SUN D Z, LIN S W. Relationship between the pyroelectric effect in ferroelectric ceramics and their structural parameters [J]. Journal of the Korean Physical Society. 1998,32:205 - 207.
- [6] 孙大志. 多组分复合的热释电陶瓷材料[J]. 无机材料学报,1995,10(1):117 - 119.
- [7] 孙大志. 复合陶瓷材料的非线性热释电效应[J]. 功能材料与器件学报,1997,3(4):254 - 258.
- [8] ZHONG N, SUN D Z, DU H. Investigation on pyroelectric effect of multi - component PMN - PT ferroelectric ceramics [J]. Materials Science Forum, 2003,1:423 - 431.
- [9] 孙大志. 准同型相界附近 PMN - PT 材料的制备和性能[J]. 电子元件与材料,2001,20(1):29 - 30.
- [10] UJMA Z. Dielectric and pyroelectric properties of Nb - doped PbZr_{0.92}Ti_{0.08}O₃ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000,20:1003 - 1010.

Dielectric properties of functionally gradient PZT material

ZHU Yin-yin, SUN Da-zhi, LIU Heng, ZHU Yudan, ZHU Jie

(College of Life and Environment Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: Ferroelectric ceramics PZT with single component and functionally gradient ceramics PZT were prepared by conventional ceramic process. Dielectric property in these two systems were compared and studied. Functionally gradient ceramics PZT prepared by thermal diffusion possesses relatively large and stable dielectric constant within a large temperature range because of the wide phase transformation temperature range.

Key words: functionally gradient ceramic; PZT; phase transformation; dielectric constant

(责任编辑:任芳萍)