

PMNT 热释电陶瓷材料的制备及性能研究

王实现¹, 张约品^{1*}, 王冲¹, 章践立^{1,2}

(1.宁波大学 光电子功能材料实验室, 浙江 宁波 315211; 2.宁波大学 学报编辑部, 浙江 宁波 31521111)

摘要: 用软化学法合成了弛豫型复合钙钛矿结构铁电 PMNT 粉体, 并将制备好的粉体压制成圆片状后放入硅碳棒炉中, 于 1150 °C 下烧结成致密热释电陶瓷材料. 然后用 X 射线粉末衍射对合成材料进行物相分析, 并用扫描电镜观察了晶粒形貌特征. 结果表明: 烧结后的陶瓷具有很好的致密性和热释电性, 其中, 0.67PMN-0.33PT 组分热释电陶瓷的热释电系数为 $4.5 \times 10^{-4} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, 探测优值 F_d 为 $3.9 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$.

关键词: PMNT; 热释电陶瓷材料; 钙钛矿相

中图分类号: TM282

文献标识码: A

文章编号: 1001-5132 (2011) 04-0124-04

目前发现的热释电红外传感材料大多可分为单晶材料、陶瓷材料、高分子薄膜等. 在这三类材料中, 陶瓷材料有着非常明显的优点, 不但具有良好的热释电性, 而且可大批量生产, 且成本低^[1-2].

人们一直希望能够找到一种热释电系数大、探测优值高、热扩散系数小、性能稳定均匀稳定并容易加工和使用的新型热释电材料, 但是传统的热释电材料(如 PZT 等)很难同时满足这些实际要求; 后来, 研究人员发现弛豫铁电体单晶钛铌镁酸铅 ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, PMNT 或 PMN-PT) 是一种综合性能非常优异的新型热释电材料, 其单晶热释电系数大, 探测优值高, 远远优于其他普通热释电材料. 并且由于单晶材料制备困难、成本较高, 而陶瓷材料则能大量降低成本且可制成大面积器件, 并且可进行多种多样的掺杂合取代, 可在相当大范围内调整其性能^[3-4].

PMNT 陶瓷的制备方法主要有 2 种^[5-6]: 即传统氧化物混合法(简称 CMO 法)和湿化学法(共沉淀法、溶胶凝胶法、液相包裹法等). CMO 法无法制得纯钙钛矿相结构的 PMNT 陶瓷, 而是常伴有恶化介电性能的焦绿石相产生. 因此, 直到 Swartz 和 ShROUT 提出了二次预合成法才抑制和消除了焦绿

石相. 但是, 二次预合成法工艺繁琐, 还存在着预烧、烧结温度偏高等缺点. 曹林洪等通过改进的两步半化学法制备了陶瓷钙钛矿结构, 晶粒大小为 5 μm , 介电常数达到 4.5×10^4 . 陈伟等用共沉淀法合成钛铌镁酸铅-钛酸铅(0.96PMN-0.06PT), 样品密度达到 $7.868 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 达到理论值的 96.77%, 且烧结温度较低. 王歆等采用溶胶凝胶法制备出 PMN-PT 铁电粉体, 钙钛矿相含量达到 95%^[7-9].

笔者研究了用软化学法合成了 PMNT 系粉体, 将粉体压制后烧结成致密热释电陶瓷材料. 用 X 射线粉末衍射(XRD)对合成材料进行物相分析, 用扫描电镜(SEM)观察了晶粒形貌特征; 同时研究了 PMNT 热释电陶瓷的物理性能.

1 实验

按化学式比例 $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ 将硝酸铅、硝酸镁、草酸铌常温下溶于去离子水中, 得到硝酸铅-硝酸镁-草酸铌混合水溶液, 然后加入与金属离子物质的量比为 1:2 的柠檬酸溶解; 钛酸丁酯溶于乙二醇中, 加入少量的去离子水和稀硝酸. 将上述 2 种溶液混合后, 将混合溶液搅拌约 1h, 并用稀硝酸调节其 pH 值至 7~9, 得到所制备

收稿日期: 2011-07-12.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://3xb.nbu.edu.cn>

基金项目: 浙江省科技厅科研项目(2008C21069); 宁波自然科学基金(2009A610032).

第一作者: 王实现(1987-), 男, 安徽宿州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 光电子功能材料. E-mail: madebaba1234@yahoo.com.cn

*通讯作者: 张约品(1968-), 男, 浙江宁波人, 博士/研究员, 主要研究方向: 光电子功能材料. E-mail: zhangyuepin@nbu.edu.cn

的 PMN-PT 前驱液。

将前驱液放入烘箱在 130 °C 条件下, 烘干约 48 h 成胶。将凝胶放入马弗炉内 450 °C 煅烧 6 h, 合成 PMN-PT 粉体。然后将粉体压制成圆片后, 将圆片置于密闭的双层刚玉坩埚中, 并在两层坩埚间加入 PbO·ZrO₂ 填料以维持铅气氛烧结。最后将坯体进行高温烧结, 烧结温度为 1150 °C, 保温 2 h, 制得所需的热释电陶瓷材料。

将烧结后的试样磨片、清洗、被银、烧电极, 然后将样品在 100~120 °C 的硅油中极化 15~30 min, 极化电压为 3~5 kV·mm⁻¹, 静置 24 h 后测试其性能。然后, 采用 RADIANT Technologies 公司 Precision Premier II 铁电测试系统对 PMNT 系陶瓷的铁电性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 密度分析

图 1 为不同组分 PMNT 陶瓷密度与烧结温度的关系。从图 1 可见, 随着温度的升高, 陶瓷密度有所增高, 这可能是由于温度的升高使得晶粒进

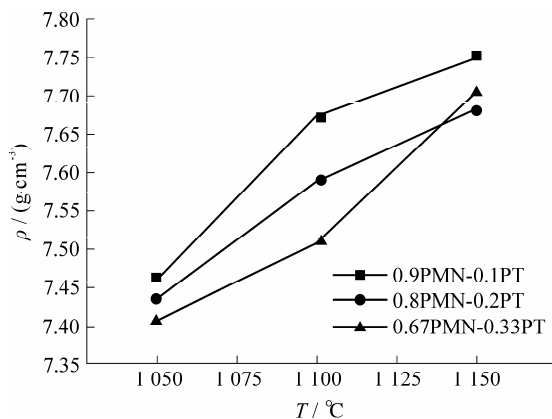


图 1 不同组分 PMNT 陶瓷密度与烧结温度的关系

一步长大而导致样品中空隙减少的缘故。由于陶瓷的致密度对陶瓷的性能有着非常重要的影响, 如图 1 中, 0.9PMN-0.1PT 样品 1150 °C 烧结后的密度为 7.75 g·cm⁻³, 达到理论密度的 95.3%, 说明此温度下陶瓷已经基本烧结完全。

2.2 XRD 分析

图 2 为 0.67PMN-0.33PT 组分不同温度热处理的 XRD 图谱。由图 2 可知, 在 900 °C 下, 虽然已有钙钛矿相的形成, 但仍伴有少量焦绿石相的存在, 并随着温度的升高焦绿石相逐渐减少, 到 1050 °C 时, 主要衍射峰均可归 PMNT 钙钛矿相, 焦绿石相的含量已经极少, 所形成的结晶相主要为钙钛矿相, 计算其钙钛矿相含量达到 99.5%。

钙钛矿相的含量可以按下式来计算:

$$\text{PMN-PT} = I_{\text{pero}} / (I_{\text{pero}} + I_{\text{pyro}}) \times 100\%$$

其中, I_{pero} 和 I_{pyro} 分别代表钙钛矿相最强峰(110)和焦绿石相最强峰(222)晶面的衍射强度。

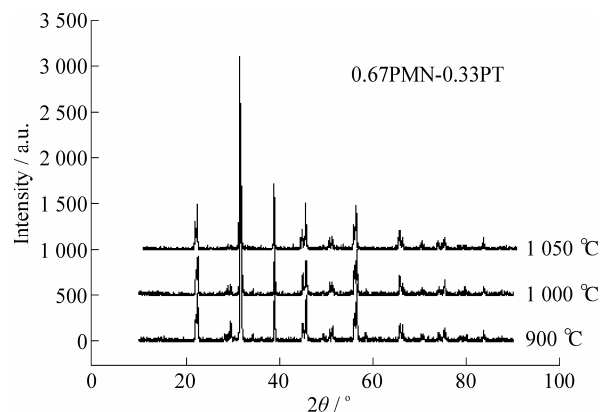


图 2 不同温度下热处理 0.67PMN-0.33PT 粉体的 XRD 谱

2.3 SEM 分析

图 3 则为 0.9PMN-0.1PT、0.8PMN-0.2PT、0.67PMN-0.33PT 粉体经过压块、焙烧再将制备的陶瓷

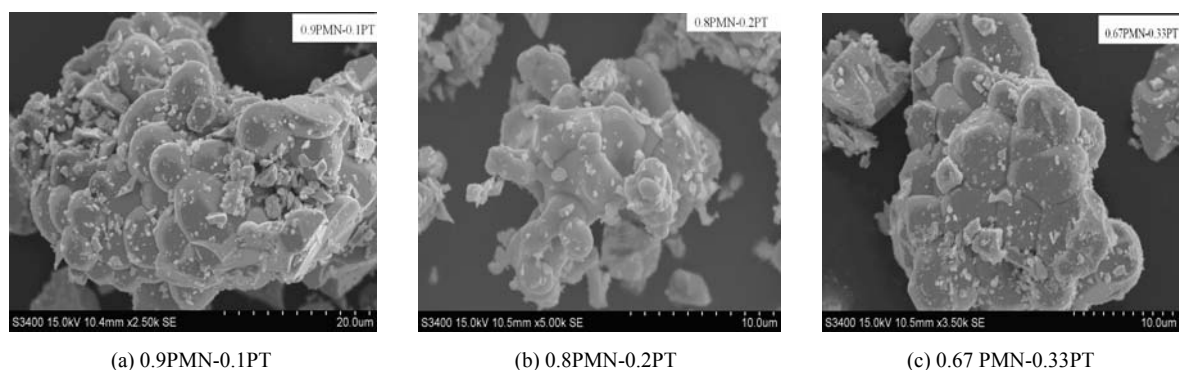


图 3 不同组分 PMNT 陶瓷 1150 °C 研磨后的 SEM 图

研碎获得的 SEM 图. 从图 3 中可以看出, 材料晶粒的颗粒均匀, 结构一致, 陶瓷粉体晶粒大约为 10~20 μm. 此外, 并且从 SEM 的照片中可以看出, 所制备的 PMNT 样品由许多晶粒所组成, 其晶界效应也对多晶 PMNT 陶瓷中的介电常数有着很大的影响.

2.4 PMNT 陶瓷的物理性能

采用 RADIANT Technologies 公司的 Precision Premier II 铁电测试系统对 PMNT 铁电陶瓷的铁电性能进行测试, 得到 1 mm 厚的铁电陶瓷的电滞回线. 在外加电场下, 铁电体的自发极化重新定向并不是连续发生的, 一旦外加电场超过临界场强, 电场发生周期性变化, 外加电场与极化强度之间便形成电滞回线. 图 4 为不同组分陶瓷的电滞回线, 从中可看出 0.9PMN-0.1PT 自发极化强度 P_s 为 18 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 剩余极化强度 P_r 为 10 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$; 0.8PMN-0.2PT 自发极化强度 P_s 为 21 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 剩余极化强度 P_r 为 13 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$; 0.67PMN-0.33PT 自发极化强度 P_s 为 25 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 剩余极化强度 P_r 为 17 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. 随着 PT 含量的增加, 滞后性逐渐增强, 表明剩余极化增加, 矫顽场升高. 这是因为随着 PT 含量的升高, 以 PT 为主的线度和微区浓度都将增加, 这将导致极性微区之间的耦合.

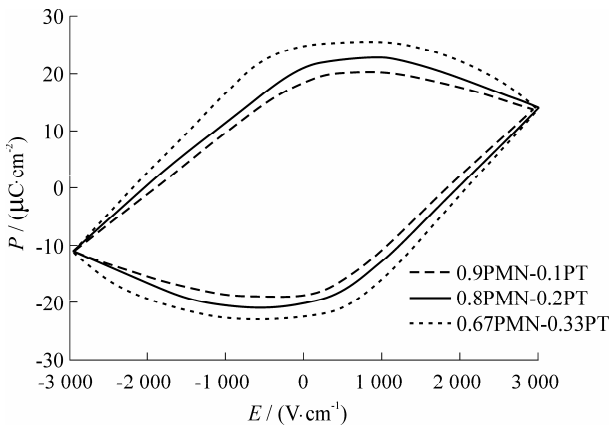


图 4 PMNT 陶瓷电滞回线

图 5 是不同组分条件下测得的 d_{33} 对比. 图中可看出组分为 0.9PMN-0.1PT 时, d_{33} 为 200 $\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$; 组分为 0.8PMN-0.2PT 时, d_{33} 为 240 $\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$; 当组分增加到 0.67PMN-0.33PT 时, d_{33} 达到 330 $\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$. 因此可以发现, 随着组分的升高, d_{33} 随之增大, 证明了组分在准同型相界附近具有很好的压电性能.

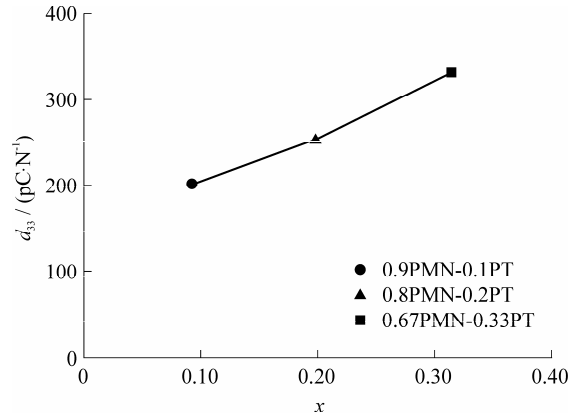


图 5 PMN-xPT 的 d_{33} 随 PT 含量的变化

表 1 为不同组分下的热释电系数 p 、相对介电常数 ϵ_r 、介电损耗因子 $\tan \delta$ 及探测优值 F_d 的相关数值. 0.9PMN-0.1PT 的热释电系数为 $5.5 \times 10^{-4} \text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, 探测优值 F_d 为 $2.6 \times 10^{-5} \text{Pa}^{-1/2}$; 0.8PMN-0.2PT 的热释电系数为 $4.7 \times 10^{-4} \text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, 探测优值 F_d 为 $3.5 \times 10^{-5} \text{Pa}^{-1/2}$; 0.67PMN-0.33PT 热释电系数为 $4.5 \times 10^{-4} \text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, 探测优值 F_d 为 $3.9 \times 10^{-5} \text{Pa}^{-1/2}$. 从这些数据的变化规律可看出热释电系数随着 PT 含量的增加有所减小, 而探测优值增大.

3 结论

用软化学法制备 PMNT 热释电陶瓷材料, 随着温度的升高陶瓷密度有所增高, 制备的陶瓷块体结构致密, 陶瓷晶粒大约为 10~20 μm. 介电常数较小, 这可能是 Pb 过量形成介电常数比较低的介电层的缘故. 自发极化强度 P_s 最大达到为 25 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 剩余极化强度 P_r 为 17 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. 发现随着

表 1 25 的热释电系数 p 、相对介电常数 ϵ_r 、介电损耗因子 $\tan \delta$ 及探测优值 F_d

样品	热释电系数 $p / (\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	相对介电常数 ϵ_r (100 Hz)	介电损耗因子 $\tan \delta$ (100 Hz)	探测优值 $F_d / (\text{Pa}^{-1/2})$
0.9PMN-0.1PT	5.5×10^{-4}	1 550	0.007	2.6×10^{-5}
0.8PMN-0.2PT	4.7×10^{-4}	845	0.005	3.5×10^{-5}
0.67PMN-0.33PT	4.5×10^{-4}	815	0.004	3.9×10^{-5}

组分的升高, d_{33} 随之增大. 而 0.67PMN-0.33PT 组分陶瓷的热释电系数达到 $4.5 \times 10^{-4} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, 探测优值 F_d 为 $3.9 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$.

参考文献:

- [1] Wan Xinming, Tang Xingui, Wang Jie, et al. Growth and pyroelectric property of 0.2mol% Fe-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.38 PbTiO_3 single crystals measured by a dynamic technique[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(23): 4711-4713.
- [2] Liu Aiyun, Meng Xiangjian, Jinglan Sun, et al. Study on the electrical and optical properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 thin films deposited by a chemical solution method[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 290(1):127-130.
- [3] 徐家跃. 新型弛豫铁电单晶及其超声医学应用[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(11):1091-1095.
- [4] 戴振国, 董胜明. PMN-PT 晶体的生长、性质和应用进展[J]. 人工晶体学报, 2005, 15(6):1019-1022.
- [5] 杨祖培, 周欣山, 高峰, 等. 熔盐法制备 0.80PMN-0.20PT 粉末的研究[J]. 功能材料, 1998, 29(Sup):529-531.
- [6] 邓金侠, 邢献然. 先驱体合成法制备 PMN-PT 弛豫铁电体及其表征[J]. 金属学报, 2005, 5(5):503-506.
- [7] 陈伟, 杜国维, 马肇曾, 等. 共沉淀法合成铈镁酸铅[J]. 北京科技大学学报, 1995, 10(5):472-475.
- [8] 曹林洪, 姚熹, 徐卓. 准同型相界附近 PMNT 陶瓷的介电性能[J]. 压电与声光, 2007, 29(4):439-441.
- [9] 王歆, 庄志强, 齐雪君. PMN-PT 弛豫铁电粉体的溶胶-凝胶制备及其性质[J]. 无机材料学报, 2002, 17(2):306-310.

Preparation and Properties Study of PMNT Pyroelectric Ceramic Materials

WANG Shi-xian¹, ZHANG Yue-pin^{1*}, WANG Chong¹, ZHANG Jian-li^{1,2}

(1. Laboratory of Photo-Electronic Functional Materials, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Editorial Office of Journal, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The PMNT ceramics with complex perovskite structure were prepared by the soft chemistry method. X-ray diffraction was used to detect the perovskite phase evolution and the presence of the pyrochlore phase in PMNT ceramics. The grain morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM). The pyroelectric and piezoelectric properties of the ceramics were studied. The results show that the PMNT ceramics possess high densities and good pyroelectric properties. The pyroelectric coefficient of 0.67PMN-0.33PT ceramics is $5.5 \times 10^{-4} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, F_d is $3.9 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$.

Key words: PMNT; pyroelectric ceramic materials; perovskite phase

(责任编辑 章践立)