

致密 PZT95/5 铁电陶瓷低温相结构与电性能研究

兰春锋¹, 聂恒昌¹, 陈学锋¹, 王军霞¹, 王根水¹, 董显林¹, 刘雨生², 贺红亮²

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050; 2. 中国工程物理研究院 流体物理研究所, 冲击波物理与爆炸物理重点实验室, 绵阳 621900)

摘 要: 采用固相法制备了致密 PZT95/5 铁电陶瓷, 研究了低温下致密 PZT95/5 铁电陶瓷相结构和电性能的变化规律。变温 X 射线衍射(XRD)研究表明, 低温(-60℃)下极化和未极化致密 PZT95/5 铁电陶瓷相结构保持不变。电性能研究表明随着温度从 30℃ 下降至 -60℃, 致密 PZT95/5 铁电陶瓷的相对介电常数从 278 显著下降至 173, 而电阻率和剩余极化强度基本保持不变。结合冲击波载荷下动态放电模拟分析, 发现相对介电常数的降低将引起动态电场增大至常温下的 1.5 倍, 这可能是导致致密 PZT95/5 铁电陶瓷低温下击穿概率显著增大的关键因素。

关 键 词: PZT95/5 铁电陶瓷; 低温; 相结构; 电性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Research on Low-temperature Phase Structures and Electrical Properties of Dense PZT 95/5 Ferroelectric Ceramics

LAN Chun-Feng¹, NIE Heng-Chang¹, CHEN Xue-Feng¹, WANG Jun-Xia¹, WANG Gen-Shui¹,
DONG Xian-Lin¹, LIU Yu-Sheng², HE Hong-Liang²

(1. Key Lab of Inorganic Functional Materials and Devices, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Dense PZT 95/5 ferroelectric ceramics were fabricated by solid-state reaction method. Low-temperature phase structures and electrical properties of dense PZT 95/5 ferroelectric ceramics were investigated. X-ray diffraction (XRD) results show that the phases of both poled and unpoled dense PZT 95/5 ferroelectric ceramics almost keep unchanged at different temperature. The remanent polarization calculated from the pyroelectric current and the resistance of dense PZT 95/5 ferroelectric ceramics changes little at low temperature (-60℃). However, when the temperature is reduced from 30℃ to -60℃, the relative dielectric constant dramatically decreases from 278 to 173. According to the dynamic discharge model analysis, the sharp decrease of dielectric constant results in the remarkable increase of dynamic electric field at -60℃ which is 1.5 times higher than that at room temperature. This could be the dominant reason for the high dielectric breakdown probability of dense PZT 95/5 ceramics at low temperature under shock wave loading.

Key words: PZT 95/5 ferroelectric ceramics; low temperature; phase structure; electrical properties

PZT95/5 陶瓷是指锆钛比在 95:5 附近的一类锆钛酸铅材料总称^[1]。PZT95/5 铁电陶瓷组成位于铁电-反铁电相界附近, 在电场、温度和应力等外场作

用下可发生多种诱导相变^[2]。新鲜 PZT95/5 铁电陶瓷在电场作用下发生反铁电-铁电相变同时储存电能, 在冲击波的作用下, 极化的 PZT95/5 铁电陶瓷

收稿日期: 2012-05-30; 收到修改稿日期: 2012-09-12

基金项目: 上海市基础研究项目支持(10DJ1400203) Shanghai Basic Research Program (10DJ1400203)

作者简介: 兰春锋(1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: jas.lanzn@163.com

通讯作者: 董显林, 教授. E-mail: xldong@mail.sic.ac.cn

又会发生铁电-反铁电相变, 从铁电相转变为反铁电相, 并释放出电荷, 瞬间产生非常大的电流脉冲或电压脉冲, 在大功率脉冲电源方面具有重要的应用^[3-7]。

目前国内外对常温下 PZT95/5 铁电陶瓷的爆电换能进行了大量的实验和理论研究, 建立了相关的物理模型, 取得了一系列重要进展^[4-6]。在垂直加载爆电换能模式下, PZT95/5 铁电陶瓷在冲击波作用下除了释放极化电荷, 本身也作为电容储存自由电荷累积, 在铁电陶瓷表面形成了动态电场(E_d), 其中铁电陶瓷的相对介电常数(ϵ)和剩余极化强度(P_r)、冲击传播速度(U)、外接负载(R)和样品尺寸是影响动态电场的重要因素^[4,7]。当动态电场超过 PZT95/5 铁电陶瓷的抗电击穿强度(E_b)时, 陶瓷内部导通发生介电击穿, 动态电场快速降低甚至降低为零。在冲击波作用下脉冲电源的输出功率(η)与 PZT95/5 铁电陶瓷中动态电场有关($\eta \propto E_d^2$)^[8], 因此, 铁电陶瓷的介电击穿影响脉冲电源系统输出功率和工作可靠性, 是 PZT95/5 铁电陶瓷研究中的一个关键问题^[9-11]。

环境温度是影响 PZT95/5 铁电陶瓷介电击穿的重要因素。国外最新研究表明, 常温下正常工作的致密 PZT95/5 铁电陶瓷, 在低温环境(-55°C)下的冲击波加载中发生 100%介电击穿失效^[12]。但是目前对致密 PZT95/5 铁电陶瓷低温电性能的研究鲜有报道, 其低温冲击加载中完全失效的机理也不明了。因此, 开展致密 PZT95/5 铁电陶瓷的低温性能研究, 对理解其低温下完全失效的机理、指导材料的工程应用具有重要的意义。本工作从致密 PZT95/5 铁电陶瓷的工程应用出发, 研究其低温下相结构和电阻率、介电常数、剩余极化强度等电性能的变化规律, 探索其低温下失效的物理机理。

1 实验

采用工业纯 Pb_3O_4 (PbO 质量分数为 97.39%)、 ZrO_2 (纯度 99.09%)、 TiO_2 (纯度 99.44%)和 Nb_2O_5 (纯度 99.88%)的粉体为原料, 按分子式 $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ 的化学计量比配料, 湿法球磨混匀后 850°C 保温 2 h 合成 PZT95/5 粉体。添加 6wt%的 PVA 粘结剂至粉体, 混合均匀过筛, 然后在 200 MPa 压强下干压成型。坯体在 800°C 保温 1 h 排塑后, 放入坩埚在铅保护气氛中烧结, 烧结温度为 1330°C , 保温 2 h。烧结后样品进行加工、清洗, 丝网印刷银电极, 700°C 下保温 0.5 h 烧银。被银后的样品在 100°C 硅油中施加 3 kV/mm 的电场极化 15 min。

采用日本 Mark Science 公司 MXPAHF 型 XRD 衍射仪表征不同温度下致密 PZT95/5 铁电陶瓷的相结构。采用美国 Agilent 公司 HP4284A 型 LCR 阻抗分析仪和德国 Votsch Industrietechnik GmbH 公司 VT7004 型高低温箱测试 $-60^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 温度范围内的介电性能。采用美国 Agilent 公司 HP 4329A 型高阻计测试样品在变温环境中的电阻, 测试电压 500 V。采用美国 Agilent 公司 HP 4284A 型 LCR 阻抗分析仪、Keithley 公司 6517A 型静电计与德国 Votsch Industrietechnik GmbH 公司 VT7004 型高低温箱测试极化样品的热释电电流, 并通过公式(1)计算热释电系数 p :

$$p = \frac{V}{R_p} \bigg/ A \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

式中 V 为测试中产生的电压, R_p 为负载电阻, A 为样品被银面积, dT/dt 为温度对时间的微分。

2 结果与讨论

2.1 相结构

图 1 为不同温度下未极化致密 PZT95/5 铁电陶瓷的 XRD 图谱, 图中显示致密 PZT95/5 铁电陶瓷为单一的钙钛矿相, 在 2θ 为 44° 附近出现明显的正交反铁电相(200)特征峰, 说明未极化陶瓷以反铁电相为主。图 2 为不同温度下极化致密 PZT95/5 铁电陶瓷的 XRD 图谱。图中显示在 2θ 为 44° 附近只有(002)峰, 无明显的(200)峰, 说明极化后陶瓷转变为菱方铁电相^[1,3]。常温下, 未极化的致密 PZT95/5 陶瓷以正交反铁电相为主, 极化后为菱方铁电相。从室温到 -60°C 时, 极化和未极化致密 PZT95/5 铁电陶瓷的 XRD 峰位均不随温度变化, 并且无新峰生成, 说明

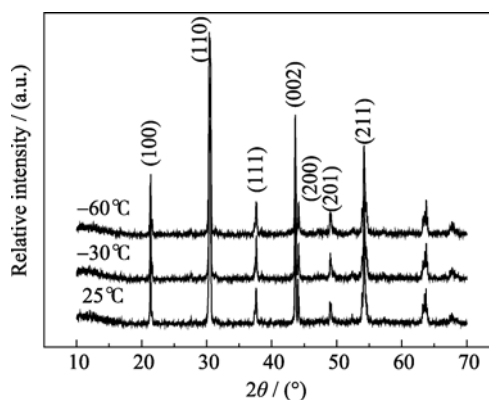


图 1 不同温度下未极化致密 PZT95/5 铁电陶瓷的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of unpoled dense PZT 95/5 ceramics at different temperatures

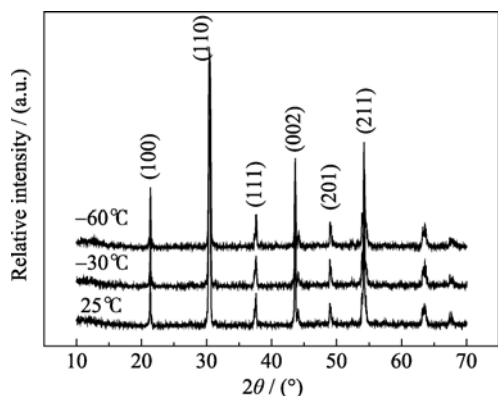


图 2 不同温度下极化致密 PZT95/5 铁电陶瓷的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of poled dense PZT 95/5 ceramics at different temperatures

材料在该温度区间内不存在温度变化引起的明显结构相变。

2.2 电阻率

图 3 给出了致密 PZT95/5 铁电陶瓷电阻率的常用对数 $\lg\rho$ 随温度变化的关系。可见致密 PZT95/5 铁电陶瓷的电阻率随着温度的降低基本稳定在 $10^{10}\sim 10^{11}$ 数量级, 未出现较大的波动, 表明在此温度区域致密 PZT95/5 铁电陶瓷的电阻率 ρ 变化很小。

在电介质材料中, 决定材料电阻率的主要是以传导电子为载流子的本征电导和以离子、离子团和空间电荷等为载流子的非本征电导^[13]。PZT95/5 铁电陶瓷的本征电导中, 载流子为电子, 若系统总电子为 N , 施主能级 E_D , 施主杂质原子 N_D , 电导率 σ 与单位体积内传导电子的数目 n 和电子迁移率 u 关系式为:

$$\sigma = neu \quad (2)$$

$$n = \frac{NN_D}{N_A} \exp\left(-\frac{E_D - E_F}{kT}\right) \quad (3)$$

其中迁移率 u 和单位体积电子数 n 与温度有关。而

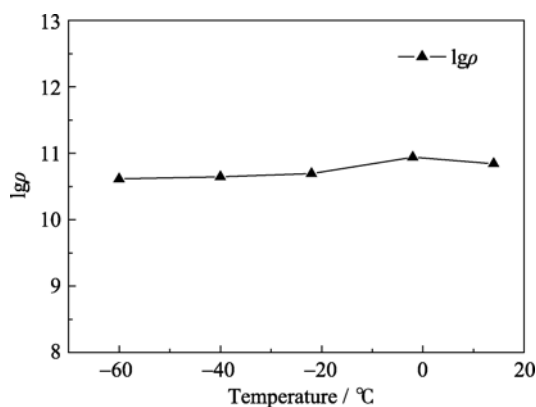


图 3 致密 PZT95/5 铁电陶瓷低温下电阻率与温度关系
Fig. 3 Temperature dependence of resistivity of dense PZT95/5 ferroelectric ceramics at low temperature

电介质材料的本征电导中, 影响电子迁移率 u 和单位体积电子数 n 的因素与半导体相似^[13-14]。在半导体中载流子电子数是热力学的函数, 随温度升高呈指数增加, 近似于波尔兹曼分布, 因此一般而言, 本征部分的电导率 σ ($\sigma=1/\rho$) 随温度升高而增大^[14]。

常温下致密 PZT95/5 铁电陶瓷中传导电子和传导空穴很少, 各种杂质形成的带电离子、杂质原子团和热缺陷在外场定向作用下电流转移变得显著, 形成非本征导电。其中杂质缺陷的运动与热激发的势垒有关, 带电粒子在晶体中运动必须克服势垒作用。假设某种带电粒子的激活能为 w , 热平衡下单位体积内数量为 n , 越障步距为 a , 粒子在陷阱中振动频率为 ν , 势垒高度为 w , 则外场 E 下带电量为 q 的粒子形成的电流密度 j 为^[13]:

$$j = 2nqav \exp\left(-\frac{w}{kT}\right) \times \sinh\left(\frac{qEa}{2kT}\right) \quad (4)$$

温度降低时, 杂质导电引起的电导率下降。然而, 从 $-60\sim -30^\circ\text{C}$ 范围, 公式(4)和式(3)中指数函数部分变化值很小, 因此该温度范围内致密 PZT95/5 铁电陶瓷的电阻率基本保持不变, 相应的抗电击穿强度不变。

2.3 介电性能

图 4 为致密 PZT95/5 铁电陶瓷相对介电常数、损耗随温度变化的关系曲线。常温(30°C)下致密 PZT95/5 陶瓷的相对介电常数为 278, 随着温度的降低相对介电常数曲线近乎线性下降, 在 -60°C 时相对介电常数降至 173。相比常温 30°C 时, PZT95/5 铁电陶瓷的相对介电常数在 -60°C 时下降了 37.8%, 但相应的损耗值一直保持在 0.02 左右, 没有出现明显变化。

在铁电相区 PZT 铁电陶瓷的介电常数(ϵ)主要有畴的本征部分(ϵ_{in})和畴壁运动的非本征部分(ϵ_{ex})的

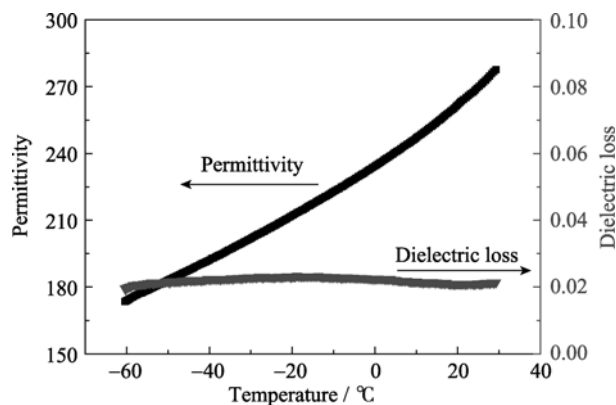


图 4 致密 PZT95/5 铁电陶瓷介电常数和损耗随温度变化关系
Fig. 4 Permittivity and dielectric loss of dense PZT95/5 ceramics as a function of temperature

贡献^[15]。室温下 PZT 陶瓷中畴壁运动(ϵ_{ex})对介电响应的贡献起主导作用, 而本征部分畴(ϵ_{in})对介电响应的贡献几乎不随温度变化。在 PZT 陶瓷中, 相对于 180° 畴壁($\epsilon_{ex[180^\circ]}$)对介电常数的贡献, 非 180° 畴壁($\epsilon_{ex[non-180^\circ]}$)对弱场下的介电响应起主导作用^[15]。当温度下降时铁电畴的活性降低, 与热激发有关的畴壁运动对电场的响应能力下降, 因此非本征部分对介电常数的贡献减小, 导致材料的介电常数显著下降^[16]。图 4 中致密 PZT95/5 铁电陶瓷的介电常数并没有出现突变, 且损耗没有出现峰值, 说明致密 PZT95/5 铁电陶瓷在该温度区间没有发生相变, 这与相结构的分析结果是一致的^[17]。

对 PZT95/5 铁电陶瓷垂直加载的动态放电模拟分析如图 5 所示, 波前部分为铁电相, 波后部分在冲击应力作用下转变为反铁电相, 同时释放出电荷。冲击波下 PZT95/5 铁电陶瓷内部形成了动态电场(E_d), 动态电场随时间 t 的变化关系为^[4]:

$$E_d(t) = \frac{P_r y_0 U R}{y_0 U R (\epsilon' - \epsilon) + x_0} \left[1 - \left(1 + \frac{\epsilon' - \epsilon}{\epsilon} \frac{U t}{z_0} \right)^{-(1+y_0 U R (\epsilon' - \epsilon))} \right] \quad (5)$$

式中 ϵ 为铁电陶瓷波前的介电常数, ϵ' 为波后介电常数(ϵ' 和 ϵ 不随电场和应力变化^[4]), U 为冲击波传播速度, P_r 为剩余极化强度, y_0 、 x_0 、 z_0 为样品尺寸, R 为外接电阻。由上式可知, 材料的介电常数及剩余极化强度是影响动态电场(E_d)的重要因素。

当致密 PZT95/5 铁电陶瓷的相对介电常数从 30°C 的 278 下降至 -60°C 的 173 时, 由式(5)计算可得冲击波载荷下产生的动态电场将增大至常温下的 1.5 倍。进一步通过 Weibull 分布分析可知^[8,18-19], 这将显著增大陶瓷发生介电击穿的概率, 使得

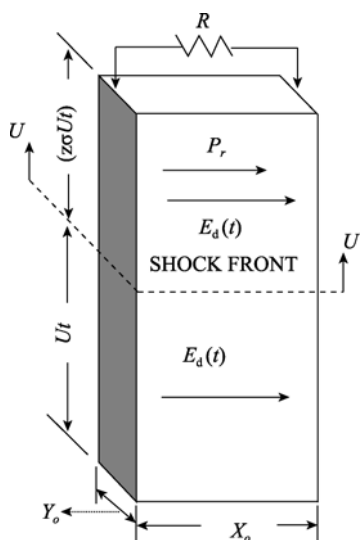


图5 冲击波下 PZT95/5 铁电陶瓷的放电模型^[4]

Fig. 5 Discharge schematic diagram of PZT95/5 ferroelectric ceramics under shock impression^[4]

PZT95/5 铁电陶瓷在低温冲击加载下失效概率要远高于常温。

2.4 铁电性能

PZT95/5 铁电陶瓷的剩余极化强度(P_r)决定冲击波下铁电陶瓷最终释放的电荷量。由于空气中水蒸气的存在, 低温下硅油容易吸水而使绝缘性能降低, 因此目前尚无法通过电滞回线直接测试获得 PZT95/5 铁电陶瓷在低温下的剩余极化强度(P_r), 但是采用测量其热释电系数的方法可计算得到陶瓷的剩余极化强度的变化(ΔP_r)^[20]。

图 6 为致密 PZT95/5 铁电陶瓷热释电系数与温度的关系。 $-60^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 温度区间致密 PZT95/5 铁电陶瓷的热释电系数保持在 $1 \times 10^{-4} \text{ C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 左右, 无数量级上的变化。因为 PZT95/5 铁电陶瓷在相变时, 其剩余极化或介电常数会有明显变化, 热释电电流出现明显的峰值^[17], 因此可以确定该温度区间内没有发生相变。

剩余极化强度变化量(ΔP_r)可通过式(6)获得, 其中 p 为热释电系数, A 为样品面积, T_1 为低温(-60°C), T_2 为室温(30°C)。热释电系数对温度的积分结果表明从 30°C 到 -60°C 变化时, 致密 PZT95/5 铁电陶瓷剩余极化强度的变化(ΔP_r)为 $1.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。相对于常温下致密 PZT95/5 铁电陶瓷的剩余极化强度 $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 低温下其变化值很小^[11]。

$$\Delta P_r = \int_{T_1}^{T_2} p A dT \quad (6)$$

自发极化是由晶体的结构决定的, 组成晶体原胞的原子在晶体结构中规则排列, 在电中性上的非中心对称形成自发极化。变温下晶体结构的改变将引起自发极化的变化^[21]。低温下晶体的结构稳定没有发生突变, 材料的自发极化变化很小。结合式(5)分析可知, 低温下 PZT95/5 铁电陶瓷剩余极化强度变化

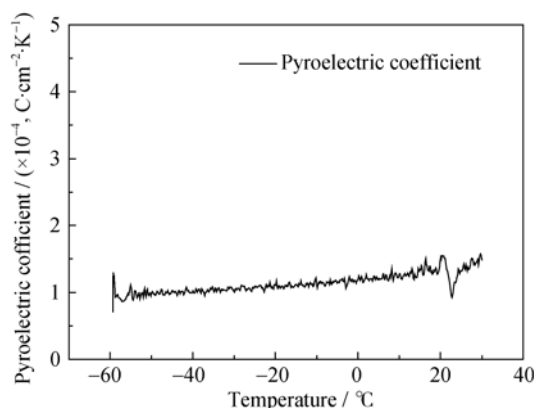


图6 致密 PZT95/5 铁电陶瓷热释电系数随温度变化的关系

Fig. 6 Pyroelectric coefficient of dense PZT95/5 ferroelectric ceramics as a function of the temperature

对其冲击波下放电行为的影响很小。

3 结论

变温 XRD 及电性能测试表明致密 PZT95/5 铁电陶瓷在 $-60^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内没有发生结构相变, 其电阻率、剩余极化强度在该温度区间也没有显著变化, 但材料的相对介电常数从 30°C 的 278 下降到 -60°C 的 173。动态模拟分析表明, 相对介电常数的明显降低, 将导致低温环境中冲击波加载下形成的动态电场显著增大, 利用 Weibull 分布分析可知, 这将显著提高铁电陶瓷发生介电击穿的概率, 这可能是造成致密 PZT95/5 铁电陶瓷随着温度降低介电击穿概率快速增大的主要因素。

参考文献:

- [1] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. Piezoelectric Ceramics. Academic Press, London, 1971.
- [2] Haertling G H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(4): 797–818.
- [3] Hall D A, Evans J D S, Covey-Crump S J, *et al.* Effects of super-imposed electric field and porosity on the hydrostatic pressure-induced rhombohedral to orthorhombic martensitic phase transformation in PZT95/5 ceramics. *Acta Mater.*, 2010, **58**(20): 6584–6591.
- [4] Lysne P C. Dielectric properties of shock-wave-compressed PZT95/5. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**(3): 1020–1023.
- [5] Lysne P C, Percival C M. Electric energy generation by shock compression of ferroelectric ceramics: normal-mode response of PZT95/5. *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**(4): 1519–1525.
- [6] Neilson F W. Effects of strong shocks in ferroelectric materials. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1957, **2**: 302–305.
- [7] Setchell R E. Shock wave compression of the ferroelectric ceramic $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$: depoling currents. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(1): 013507–1–16.
- [8] 杨洪. 高抗电强度 PZT95/5 型铁电陶瓷的研制及电击穿机理研究. 上海: 上海硅酸盐研究所博士论文, 2006.
- [9] Lysne P C. Dielectric breakdown of shock-loaded PZT 65/35. *J. Appl. Phys.*, 1973, **44**(2): 577–582.
- [10] Shkuratov S I, Talantsev E F, Baird J. Electric breakdown of longitudinally shocked $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**(2): 024113–1–5.
- [11] YANG Hong, DONG Xian-Lin, ZHONG Ni, *et al.* Dielectric breakdown properties of Zr-rich lead zirconate titanate ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**: 7579–7582.
- [12] Dungan R H, Storz L J. Relation between chemical, mechanical and electrical properties of Nb_2O_5 -Modified 95mol% PbZrO_3 -5mol% PbTiO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, **68**(10): 530–533.
- [13] 方进鑫, 殷之文. 电介质物理. 北京: 科学出版社, 2000.
- [14] 韩如琦, 黄昆. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1985.
- [15] Zhang Q M, Wang H, Kim N, *et al.* Direct evaluation of domain wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(1): 454–459.
- [16] NIE Heng-Chang, CHEN Xue-Feng, FENG Ning-Bo, *et al.* Effect of external fields on the switching current in PZT ferroelectric ceramics. *Sol. Stat. Commu.*, 2010, **150**: 101–103.
- [17] ZENG Tao, WANG Gen-Shui, DONG Xian-Lin, *et al.* Investigation on FR(LT)–FR(HT) phase transition and pyroelectric properties of porous Zr-rich lead zirconate titanate ceramics. *Mater. Sci. & Eng. B*, 2007, **140**: 5–9.
- [18] Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability. *J. Appl. Mech.*, 1951, **18**: 292–297.
- [19] ZENG Tao, DONG Xian-Lin, YANG Hong, *et al.* Enhancement of mechanical and dielectric breakdown properties by diffusion of SiC into lead zirconate titanate ceramics. *Scripta Mater.*, 2006, **55**(10): 923–926.
- [20] Cereceda N, Noheda B, Gonzalo J A. Investigation of the character of the phase transitions in Nb doped Zr-rich PZT by pyroelectric and dielectric measurements. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 1201–1206.
- [21] 王永龄. 功能陶瓷性能与应用. 北京: 科学出版社, 2003.