

($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$) TiO_3 系铁电陶瓷介电特性的测试分析

Analysis on Dielectric Characteristics of ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$) TiO_3
Ferroelectric Ceramic

王茂祥¹, 孙 平²

(1 南京大学 工程管理学院, 南京 210093; 2 多伦多大学, 加拿大 多伦多 M5S1N4)

WANG Mao-xiang¹, SUN Pin²

(1 School of Management and Engineering, Nanjing University,
Nanjing 210093, China; 2 University of Toronto, Toronto M5S1N4, Canada)

摘要: 采用常规陶瓷工艺掺杂不同含量的分析纯 SiO_2 和 La_2O_3 , 在不同烧结温度下, 制备了系列($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$) TiO_3 (简称 PST) 铁电陶瓷。对所制备的 PST 铁电陶瓷的介电特性进行了测试分析。1250 °C 烧结温度较 1200 °C 烧结温度下样品在居里点处的温度系数有所提高, 介电常数略高(均在 10^3 量级), 介电损耗 D 略有降低。随着工作频率的增加, 样品介电常数有较明显的下降, 介电损耗 D 略有增加。

关键词: ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$) TiO_3 铁电陶瓷; 介电特性; 测试分析

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4381(2007)04-0032-03

Abstract: The series of ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$) TiO_3 ferroelectric ceramics added in a small quantity of SiO_2 , La_2O_3 were made by the ordinary ceramic process. The measurement results indicated that the dielectric characteristics of ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$) TiO_3 sample depended on the sintering temperature and the working frequency. The sample with sintering temperature 1250 °C had a higher temperature coefficient and lower dielectric loss than that with sintering temperature 1200 °C at curie temperature. With the increasing of working frequency, the dielectric constant decreased obviously and the dielectric loss increased slightly.

Key words: ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$) TiO_3 ferroelectric ceramic; dielectric characteristic; analysis

铁电材料具有优良的介电、铁电、压电、热释电、光电、声光及非线性光学特性, 已被广泛地应用于动态随机存储器、铁电非挥发性存储器、高介电常数电容器、光波导调制器、声光器件、红外探测器及微电子机械系统器件等微电子、光电子技术领域^[1-5]。

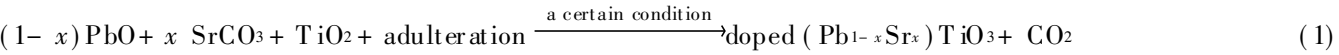
利用材料的热释电性能制备热释电红外探测器是铁电材料重要的应用领域之一。目前, 红外探测器的发展趋势是通过将铁电薄膜直接沉积在 Si 基片上, 以制成单片式焦平面红外探测阵列器件(infrared focal plane array, IRFPA), 由此结合现今发展的 Si 微电子技术可方便地开发出多功能系列薄膜器件。但由于各种薄膜制备技术均有其自身的不足及材料选择上的困难, 迄今为止, 能够提供制备 IRFPA 大规模阵列器件的大面积、高性能的铁电薄膜, 尤其是 Si 基底铁电薄膜方面的研究, 还没有取得突破性的进展。由于 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$) TiO_3 (简称 PST) 系铁电材料是一种互溶性较好的钙钛矿材料, 其居里点温度 T_c 可随 Pb/Sr 组份配比进行调节, 并能够方便地调制至室温, 采用成

熟的陶瓷工艺可获得块状体料, 采用磁控溅射较易制得薄膜材料, 其薄膜铁电临界尺寸较小, 晶化温度较低(550 °C), 制备工艺可与 Si 微电子技术兼容, 同时, 成本较低, 工艺不复杂, 较 (Ba, Sr) TiO_3 等材料有着较大的优越性, 因而是制作 Si 基集成 IRFPA 器件的优良候选材料。为通过磁控溅射获得性能优越的 PST 薄膜材料, 必须首先能够制备出性能优良的 PST 铁电陶瓷靶体材料。为此, 本工作采用常规陶瓷工艺, 对 PST 铁电陶瓷的制备工艺进行探讨。同时着重对所制备的 PST 铁电陶瓷的介电特性进行测试分析。

1 实验

制备 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$) TiO_3 铁电陶瓷样品的主要原料为分析纯 PbO , SrCO_3 , TiO_2 。工艺流程主要包括原料称量、一次球磨、烘干、预烧、二次球磨、烘干、造粒、过筛、压片、烧结等步骤。将原材料按所需比例 (Pb/Sr 组份比为 35/67) 充分混合并掺杂含量不同的分析纯

SiO₂(0.25%), La₂O₃((0.1%)(质量分数)进行烧结。用化学方程式可表示为:



几种微量掺杂剂的目的主要是为了提高陶瓷的机械强度,降低陶瓷的烧结温度,抑制晶粒过分粗大,改善陶瓷的致密性和均匀性,降低材料的损耗,进而改善材料的介电与铁电特性。为保证烧结过程中的Pb气氛,陶瓷烧结时,采用1250℃烧结1h后的相同配方的粉料焙烧。

陶瓷烧结时,采取阶梯式升温过程,以平缓增强组份进入熔融状态前的活性,促进固溶过程均匀有活性的地进行。图1为PST陶瓷的烧结曲线,在温度600℃时保温30min,其目的是促使造粒时所加粘结剂的充分挥发。在温度1100℃时保温30min,以平缓稳定地过渡到烧结温度1250℃。在此温度烧结300min。实验中部分样片还采用了1200℃的烧结温度。

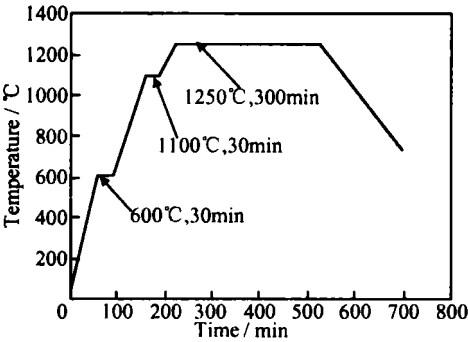


图1 PST陶瓷的烧结曲线
Fig.1 Sintering curve of PST ceramic

将烧结好的PST陶瓷样品减薄,涂上Ag电极,再在420℃左右的温度下烧结6~10min,然后焊出电极引线,进行性能测试。采用示波器图注法(Sawyer-Tower电路法)测试电滞回线;采用ZL5型智能LCR测量仪测试介电特性;采用日本JEOL的JSM-6300对所制备的部分PST陶瓷还进行表面形貌的SEM分析。

2 结果与讨论

图2为(Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃陶瓷样品测试得到的典型电滞回线(测试温度为10℃),由图2可见,其矫顽场E_c16.7kV/cm,饱和极化强度P_s1.24C/cm²,剩余极化强度P_r0.76C/cm²,其中P_s是由外推法得到的。样品呈现明显的铁电性。

表1为在1200℃与1250℃两种烧结温度下样品介电性能的测试结果(测试频率为1kHz),样品的居里点均在13℃左右,而温度系数分别为2.5%/℃及

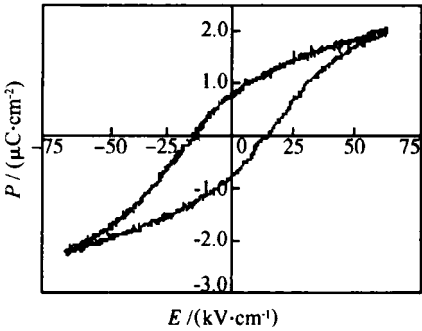


图2 (Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃陶瓷样品的电滞回线
Fig.2 The hysteresis loops of the (Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃ ceramic sample

2.8%/℃左右,1250℃较1200℃时的值略高。介电常数均达10³量级,而介电损耗分别在1.7%左右。总的说来,1250℃烧结较1200℃下烧结的样品在居里点处的温度系数有所提高,同时介电损耗D略有降低。图3为PST样品典型的介电温谱曲线,测试频率为1kHz。由图3可以看出,1250℃较1200℃烧结下的居里峰要窄且陡,温度系数要高,而损耗总体上要低。这主要是由于较高的烧结温度有助于晶粒的长大,可克服晶体结构的微粒化对居里峰的展宽效应。但PST材料在高温烧结时,易产生PbO的挥发,造成样品性能的恶化,所以烧结温度不宜太高。尽管烧结温度不同,由于Pb气氛保持得较好,材料的组份基本未改变,样品的居里温度基本保持不变。

表1 PST样品在不同烧结温度下的介电性能
Table 1 The dielectric characteristics of PST samples at different sintering temperatures

Sintering temperature/℃	1200	1250
Dielectric constant/10 ³	5.2	6.2
Curie temperature/℃	13	13
Temperature coefficient/(%/℃ ⁻¹)	2.5	2.8
Dielectric loss/%	1.78	1.72

图4为PST样品在1250℃下烧结300min的样品SEM表面形貌图。可以看出,样品的多数晶粒尺寸超过1.0μm,较高温度的烧结有利于晶粒的长大,且晶粒更饱满,结晶状况也较好。当然,烧结温度也不宜过高,否则Pb的挥发量将大为增加,材料性能将发生异化且烧制出的陶瓷力学性能变差。

铁电陶瓷的铁电效应与其颗粒尺寸密切相关,Bell,A.J等^[6]曾详细探讨了颗粒尺寸对BaTiO₃陶

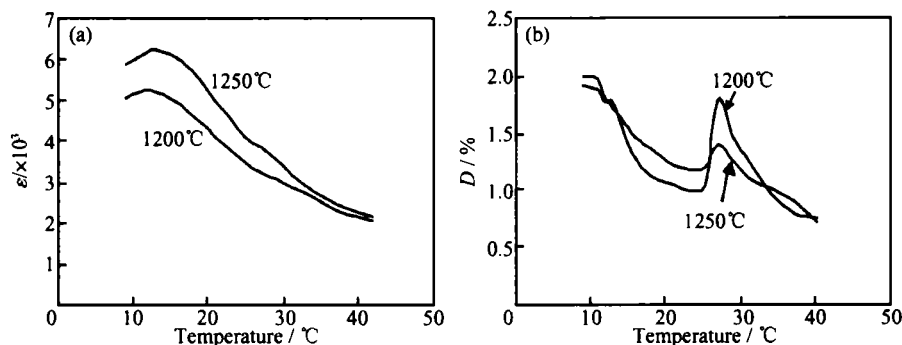


图3 PST 样品的介电温谱曲线 (a) 介电常数与温度; (b) 介电损耗与温度

Fig. 3 The dielectric temperature characteristics curves of PST sample

(a) dielectric constant and temperature; (b) dielectric loss and temperature

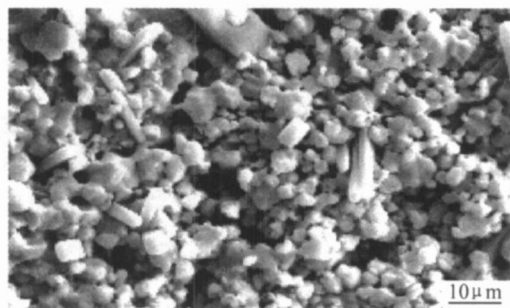


图4 PST 样品 SEM 表面形貌图

Fig. 4 SEM photo of PST sample

表面边界条件下临界温度与颗粒尺寸间的关系。因此选择合适的烧结温度以得到合理尺寸的晶粒对材料结构及性能的改善很重要。

图5为PST样品(烧结温度为1250)测试频率分别为1, 10, 100kHz时的介电温谱特性。可以看出, 测试频率对材料介电特性有一定影响, 随着测试频率的增加, 居里温度 T_c 基本保持在13左右; T_c 处的温度系数 均为2.8%/左右, 变化不大; T_c 处介电常数 有较明显的下降, 分别为 6.22×10^3 , 6.00×10^3 , 5.60×10^3 ; 介电损耗 D 略有增加, 但在测试温度范围内基本低于2.0%。由此可知, 选择合适的工作频率对改善PST陶瓷材料的介电性能是很重要的。

瓷介电特性的影响。Marques, M. I. 和 Gonzalo, J. A.^[7] 则采用蒙特卡罗法计算了有限 Ising 系统在自由

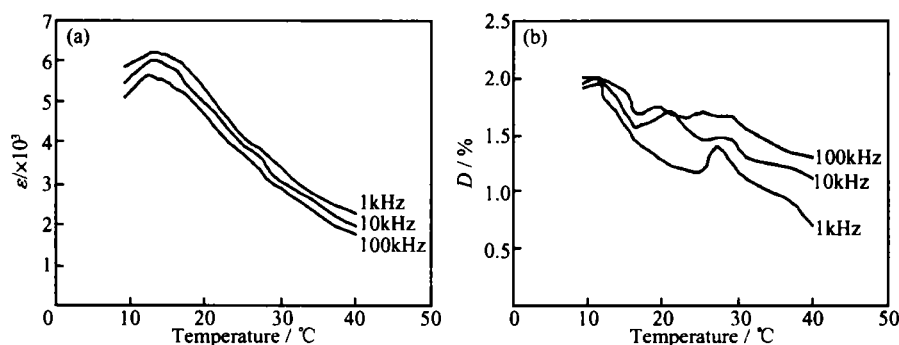


图5 不同工作频率下 PST 样品的介电温谱特性 (a) 介电常数与温度关系; (b) 介电损耗与温度关系

Fig. 5 The dielectric temperature characteristics of PST sample under different working frequency (a) dielectric

constant and temperature; (b) dielectric loss and temperature

3 结论

(1) 将原材料分析纯 PbO , SrCO_3 及 TiO_2 按所需比例充分混合, 并掺杂不同含量的分析纯 SiO_2 , La_2O_3 进行烧结, 制备了系列 PST 铁电陶瓷。

(2) 烧结温度对样品介电特性有一定影响。1250 烧结温度下样品的晶粒饱满均匀, 多数晶粒尺

寸超过 $1.0 \mu\text{m}$, 其较 1200 烧结温度下的样品在居里点处的温度系数 有所提高, 介电常数 略高(均在 10^3 量级), 同时介电损耗 D 略有降低。

(3) 工作频率对样品介电特性有一定影响。随着测试频率的增加, 介电常数 有较明显的下降, 介电损耗 D 略有增加。

(下转第 38 页)

力的升高必然会引起温度的升高, 如果粘度对温度不敏感, 那么获得制品的质量对温度和压力不敏感, 这对注射成形是非常有利的。1[#] - 3[#] 喂料的 E 值均较小, 表明各组喂料粘度对温度的变化的敏感性较小, 具有相当优良的流变稳定性, 注射时温度的波动对注射成形坯的质量不会产生大的影响^[7,8]。

2.4 喂料的综合流动性

Weir^[4] 提出一塑性指数 STV 用来综合评价喂料的流变性能, 这个指数包括了流体粘度、粘度对温度的敏感性和粘度对剪切速率的敏感性这几个流变学主要参数, 称之为喂料综合流变学因子。 STV 值越大, 流体流变性能越好。

$$STV = \frac{1}{0} \frac{\left| \frac{\lg}{\lg} \right|}{\frac{\lg}{1/T}} = \frac{1}{0} \frac{|n-1|}{E/R} \quad (3)$$

利用表 5 中的数据, 以及温度为 160 的 n 值, 计算三种喂料的 STV 。 $STV_{1.1} = 0.595$; $STV_{1.2} = 0.156$; $STV_{1.3} = 0.068$ 。

从上述数据可知, 1[#] 喂料的 STV 值最大, 进一步说明 1[#] 喂料的综合流变性能最好。因此 PP(35%)、PW(60%) 和 SA(5%) 是 AlN 粉末注射成形较理想的粘结剂体系。

3 结论

(1) AlN 粉末(粉末装载量 62%, 体积分数)与蜡基粘结剂体系(聚丙烯、石蜡和硬脂酸)的混合喂料呈假塑性流体, 喂料的粘度随着温度的升高以及剪切速率的增大而减小, 具有较好的充模性。

(2) 在三种组分的喂料中, PP(35%), PW(60%)

和 SA(5%) 粘结剂体系与 AlN 粉末形成的喂料的综合流变性能最好, 在 160 和剪切速率 $526.02s^{-1}$ 条件下, 其粘度、非牛顿指数 n 和粘流活化能 E 分别为 $277.93Pa \cdot s$, 0.5074 和 $24.94kJ \cdot mol^{-1}$, 是 AlN 粉末注射成形理想的粘结剂体系。

参考文献

- [1] GERMAN R M. Powder injection molding [M]. Princeton, New Jersey: MPIF, 1990.
- [2] 曲选辉, 温宏宇. 粉末注射成形技术及应用[R]. 2000 年材料科学与工程新进展(大会特邀报告)[A]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [3] GERMAN R M, HENS K F. Key issues in powder injection molding [J]. Am Ceram Soc Bull, 1991, 70(8): 1284-1302.
- [4] 李益民, 曲选辉, 黄伯云. 金属注射成形喂料的流变性能研究[J]. 材料工程, 1999, (1): 32-35.
- [5] 谢志鹏, 王林, 吴建. 氮化硅陶瓷注射成形的流变特性[J]. 硅酸盐通报, 1993, (3): 20-24.
- [6] 梁叔全, 黄伯云. 粉末注射成形流变学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000.
- [7] 李益民, 曲选辉, 李志林, 等. 粉末装载量对 W-Ni-Fe MIM 合金喂料粘度及力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, (1): 21-23.
- [8] 李益民, 曲选辉, 黄伯云, 等. 金属注射成形喂料的流动行为及粘度参数的测定[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, (1): 41-43.

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50025412); 国家 973 计划资助项目(2006CB605207)

收稿日期: 2006-08-16; 修订日期: 2006-11-09

作者简介: 杜学丽(1972-), 女, 博士, 主要从事高性能陶瓷及粉末冶金技术的研究, 联系地址: 北京科技大学粉末冶金研究所(100083)。

(上接第 34 页)

参考文献

- [1] KUYAMA M. Preparation and basic properties of ferroelectric thin films and their device application[J]. Ferroelectrics, 1985, 63: 243-252.
- [2] SANG-HO YUN, RONALD N, VALLEJO JUDY, et al. Systematic investigation of the growth of LaNiO₃/PZT/LaNiO₃/Si and LaNiO₃/PZT/LaNiO₃/polymer Si for IR-detector applications[J]. SPIE, 2002, 4721: 75-82.
- [3] POLLA D L, YE CHINA-PING, TAMAGAWA TAKASHI. Surface micromachined PbTiO₃ pyroelectric detectors[J]. App Phys Lett, 1991, 59(27): 3539-3541.
- [4] BONDU RANT DVID. Ferroelectric RAM memory family for critical data storage[J]. Ferroelectrics, 1991, 116: 65-77.
- [5] WHATMORE R W, ZHANG Q, HUANG Z, et al. Ferroelec-

tric thin and thick films for microsystems[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2003, (5): 65-76.

- [6] BELL A J, MOULSON A J. Effect of grain size on the dielectric properties of barium titanate ceramic[J]. British Ceramic Proceedings Electrical Ceramics, 1985, 36: 57-66.
- [7] MARQUES M I, GONZALO J A. Monte Carlo simulations of grain size effects on the transition temperature of ising systems: Comparison with mean field approximation in ferroelectrics[J]. Ferroelectrics (9th European Meeting on Ferroelectrics), 2000, 241(1): 35-41.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(69671008)

收稿日期: 2006-06-16; 修订日期: 2006-11-09

作者简介: 王茂祥(1967-), 男, 高级工程师, 博士后, 主要从事光电材料、器件及其应用研究, 联系地址: 南京大学工程管理学院(210093)。