

烧结温度对 PM-SZT 压电陶瓷相结构和 机电性能的影响

祝 兰, 刘彭义, 陈亚君, 常 鹏

(暨南大学 物理系, 广东 广州 510632)

[摘 要] 采用固相合成法制备了三元系压电陶瓷 $\text{Pb}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_x(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x < 0.1$) (PM-SZT), 研究了不同烧结温度对其相结构、微观结构、介电性能及压电性能的影响. 实验结果表明: 在烧结温度范围内, 均可以得到纯的钙钛矿结构的 PM-SZT 陶瓷. 随着烧结温度的升高, 物相组成由四方相向三方相转变, 机械品质因数 Q_m 持续减小, 相对介电常数 ϵ_r , 机电耦合系数 K_p , 压电常数 d_{33} 先增加后减小, 介电损耗 $\tan\delta$ 先减小后增加. 烧结温度为 1200°C 时得到最佳的综合性能: $Q_m=1500$, $\epsilon_r=1866$, $K_p=0.56$, $d_{33}=326$, $\tan\delta=0.4\%$.

[关键词] 压电陶瓷; 铋锰锆钛酸铅; 压电性能

[中图分类号] TM 282 [文献标识码] A [文章编号] 1000-9965(2009)05-0518-05

The effect of sintering temperature on the phase structure and the properties of PM-SZT piezoelectric ceramics

ZHU Lan, LIU Peng-yi, CHEN Ya-jun, CHANG Peng

(Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

[Abstract] Lead antimony manganese zirconate titanate (PM-SZT) ternary piezoelectric ceramics were prepared by solid solution processing and the effects of different sintering temperature on the microstructure and piezoelectric properties were investigated. The experimental results indicate that pure perovskite structure was obtained in the sintering temperature range. With the increasing of the sintering temperature, phases shift from tetragonal phase to rhombohedral phase, and the mechanical quality factor Q_m reduce. Dielectric constant ϵ_r , electromechanical coupling factor K_p and piezoelectric constant d_{33} increase with the increasing of the sintering temperature and then decrease, whereas dielectric loss $\tan\delta$ decrease and then increase. The ceramics sintered at 1200°C have the optimized properties of $Q_m=1500$, $\epsilon_r=1866$, $K_p=0.56$, $d_{33}=326$ and $\tan\delta=0.4\%$.

[Key words] piezoelectric ceramics; lead antimony manganese zirconate titanate; piezoelectric properties

[收稿日期] 2009-06-16

[基金项目] 广州市科技计划项目(2008Z1-D411)

[作者简介] 祝 兰(1978-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 功能材料与器件, E-mail: zhulan778899@yahoo.com.cn

通讯作者: 刘彭义, 教授, E-mail: lpy@jnu.edu.cn

近年来,随着压电器件向着小型化、微型化、集成化方向发展,探索高功能密度压电陶瓷材料已成为压电陶瓷器件发展的一个重要方向.目前,锆钛酸铅(PZT)是发展最为成熟的压电陶瓷材料,被广泛地应用于压电、热电、铁电器件,例如换能器、变压器、超声马达、电脑的记忆显示器件等^[1-5].但是 PZT 压电陶瓷材料存在一个很严重的缺点:机械品质因数 Q_m 和机电耦合系数 K_p 相互制约,一个高,另一个必然低^[6].为解决这个问题,通常以 PZT 固溶体为基元,通过硬性掺杂或软性掺杂来提高材料的综合性能.在 PZT 中添加 Mn^{2+} 可以提高 Q_m ^[7];添加 Sb^{3+} 可以提高 K_p ^[8];添加少量的 Sr^{2+} ,对陶瓷有一定的助熔作用,同时,还能抑制晶粒的异常长大,增加陶瓷的致密性^[9].Yoon 等^[10-13] 报道锆锰锆钛酸铅(PMSZT)系压电陶瓷材料在准同型相界(MPB)附近不仅具有高的 Q_m 和 K_p 而且具有谐振频率的时间稳定性好、损耗小等优点.另外, PMSZT 具有很宽的烧结温度区域,烧结致密,重复性好.本实验采用固相合成法制备了 PMSZT 三元系压电陶瓷,研究了不同烧结温度对其微观结构和机电性能的影响.

1 实验部分

以分析纯的 Pb_3O_4 、 $SrCO_3$ 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 为原料(Pb_3O_4 过量 1%),采用固相合成法制备 $Pb_{0.98}Sr_{0.02}(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_x(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_{1-x}O_3$ ($0 < x < 0.1$) (PMSZT).按化学计量比称量后混合湿磨 10 h 烘干过筛后,850 °C 预烧并保温 3 h 预烧物粉碎后再次湿磨 19 h 烘干过筛加入 7% 左右的 PVA 造粒,然后干压成型为 $\Phi 11 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的圆片;800 °C 排胶后分别于 1 100、1 150、1 200、1 250、1 300 °C 密封填料 $PbZrO_3$ 中埋烧并保温 3 h 烧结好的试样经抛光、超声波清洗后被覆银电极,烧银温度为 850 °C;在 120 °C 的硅油中极化 15 min 极化场强为 3 000 V/mm 极化好的试样静置 24 h 后测量.

用 XRD(D/MAX-RC 型,日本理学)分析试样的晶相结构;用扫描电镜(XL-30 型,Philips)观察试样的断面显微结构;用准静态测量仪(ZJ4AN 型,中科院声学研究所)测试试样的 d_{33} ;用 LCR 数字电桥(YD2817B 型,常州扬子电子有限公司)测量试样的介电损耗 $\tan \delta$ 用 HP4294A 型精密阻抗分析仪测出试样的谐振频率和反谐振频率以及 1 kHz 频率下的阻抗 R 和电容 C ,再通过公式计算出机电耦合系数

K_p 、机械品质因数 Q_m 和相对介电常数 ϵ_r .

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 是在烧结温度范围内 PMSZT 陶瓷试样的 XRD 谱图.由图 1 可知,在烧结温度范围内试样均为纯的钙钛矿结构,没有其它杂相生成.这是因为密封填料形成的富 PbO 气氛与陶瓷体内的 PbO 形成动态平衡,有效抑制了陶瓷体内的 PbO 通过晶界向外界扩散,从而保证了试样的钙钛矿结构^[14].同时,根据 XRD 谱图分析,陶瓷试样在 45 °附近三方相和四方相的特征峰同时共存,材料处于准同型相界(MPB).在准同型相界附近,近四方相侧有 6 个自发极化方向,近三方相侧有 8 个自发极化方向,因此 MPB 附近有 14 个自发极化方向,故在极化处理时自发极化排列程度增高,材料的压电性能得到改善.从 XRD 谱图还可以看出随着烧结温度的升高, $2\theta = 45^\circ$ 附近四方相特征峰在逐渐减弱,说明四方相逐渐向三方相转变.

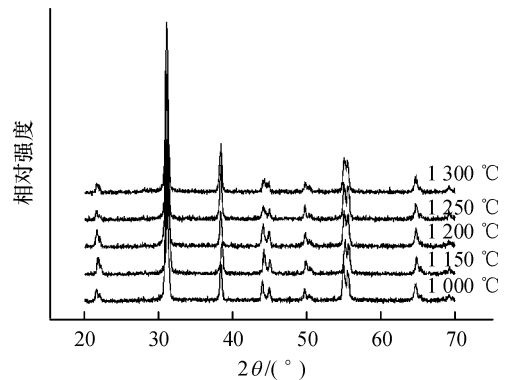
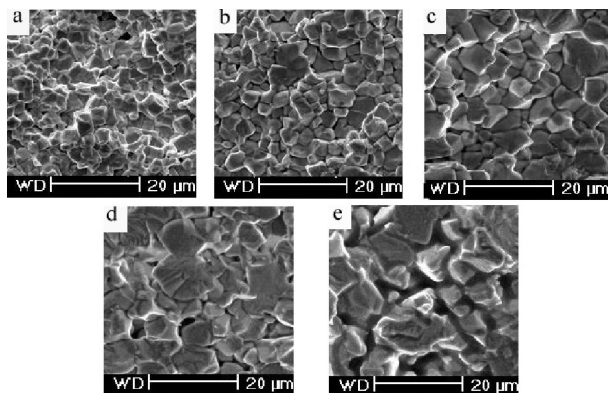


图 1 不同烧结温度的 PMSZT 试样的 XRD 谱图

2.2 微观结构

图 2 是不同烧结温度 PMSZT 陶瓷试样断面的 SEM 照片.当烧结温度为 1 100 °C 时,试样平均晶粒尺寸小,气孔较多,结构比较疏松,没有明显的晶界,晶粒发育不完全.随着烧结温度的升高,气孔逐渐减少,晶粒的平均尺寸逐渐增大,晶粒圆润,晶界清晰,呈现良好的微观结构.1 200 °C 时,样品晶粒变得致密、均匀、饱满.继续升温,出现过烧,晶粒之间相互熔融,导致气孔率增大,晶界不清晰. PbO 和 Sb_2O_3 在 1 100 °C 形成大量过渡液相,堆积在晶界,包裹润湿晶粒,阻止晶粒的生长^[15].随着烧结温度的升高, PbO 和 Sb_2O_3 形成的液相重新进入晶格,促使晶粒长大,晶界清晰.继续升高烧结温度,由于过烧晶粒互熔导致晶界变得模糊,并且高温烧结铅挥发在陶

瓷体内留下的通道致使陶瓷试样的气孔率增加,致密度下降。



(a) 1100°C (b) 1150°C (c) 1200°C (d) 1250°C (e) 1300°C

图 2 不同烧结温度的 PMSZT 陶瓷试样断面的 SEM 照片

2.3 不同铅气氛烧结对 PMSZT 陶瓷机电性能的影响

图 3 是 PMSZT 陶瓷试样的机械品质因数 Q_m 随烧结温度变化的关系图。图 3 可以看出,陶瓷试样的 Q_m 随烧结温度的升高一直下降,这说明 PMSZT 陶瓷的“硬性”特征随烧结温度的升高而降低,其原因可以从低温和高温烧结材料组分不一样来解释^[16]。PMS 作为第三组元,是以固定比例加入 PZT 体系中, PbO 和 Sb_2O_3 在 1100 °C 形成大量过渡液相,由于 Mn^{2+} 的半径与 Zr^{4+} 和 Ti^{4+} 的半径接近, Mn^{2+} 很容易进入晶格占据 B 位,取代 Zr^{4+} 和 Ti^{4+} ,为维持晶胞的电中性,将产生氧空位。氧空位的出现使钙钛矿结构的氧八面体结构塌陷而发生畸变,这种畸变对电畴的转向产生“钉扎效应”,从而使陶瓷试样硬度增加, Q_m 较高。随着烧结温度的升高, Pb^{2+} 和 Sb^{5+} 回析进入晶格,与 Mn^{2+} 结合形成钙钛矿结构的 $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$,相应的氧空位减少,材料硬性特征降低,导致陶瓷试样的 Q_m 降低。

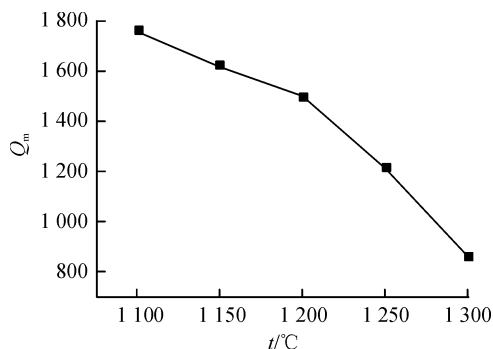


图 3 PMSZT 陶瓷样品的 Q_m 与烧结温度的关系

图 4 是 PMSZT 陶瓷试样的相对介电常数 ϵ_r 随烧结温度变化的关系图。 ϵ_r 随烧结温度的变化在 1200 °C 出现极大值。考虑到微观结构的影响,可以认为介电常数主要由晶粒大小决定,同时受晶界和铅挥发的影响。从 SEM 照片看出,在 1100 °C 烧结时,陶瓷试样晶粒尺寸小,发育不完全。随着烧结温度的升高,晶粒平均尺寸逐渐增大,且晶界清晰,这时,晶粒的增长占主要地位, ϵ_r 随烧结温度的升高而增加。但当温度高于 1200 °C 时,晶粒随烧结温度增长不是很明显,而过烧使晶粒相互熔融导致晶界变得模糊,同时, PbO 挥发导致的气孔和铅损失使 ϵ_r 降低。

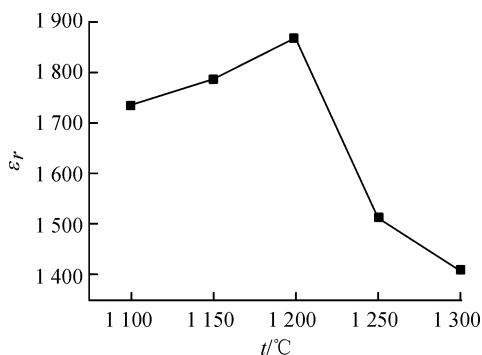


图 4 不同铅气氛烧结的 PMSZT 陶瓷的 ϵ_r 随烧结温度的变化

图 5 为 PMSZT 陶瓷试样的机电耦合系数 K_p 随烧结温度的变化关系图。 K_p 在很大程度上取决于陶瓷晶粒尺寸的大小。当陶瓷由小晶粒组成时,将会出现大量的晶界,使机械能向外传递受阻,导致 K_p 比较低。随着烧结温度的升高,晶粒逐渐的长大,由晶界造成的对电畴转向的缓冲作用减弱,所以 K_p 随着烧结温度的升高而增加。但当烧结温度高于 1200 °C 时,由于过烧失铅,陶瓷体内由于铅挥发而使得试样出现孔洞,结构疏松,致密度下降,从而导致其压电性能恶化。

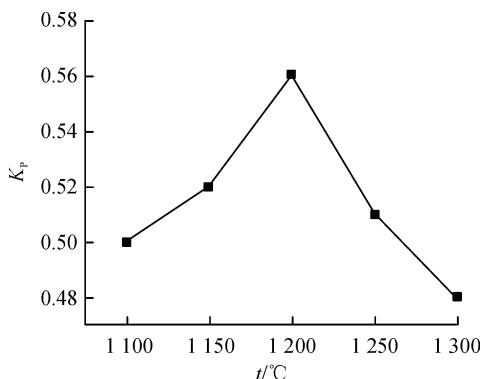


图 5 不同铅气氛烧结的 PMSZT 陶瓷的 K_p 随烧结温度的变化

图 6 是 PMSZT 陶瓷试样的压电常数 d_{33} 随烧结温度变化的关系图。 d_{33} 与晶粒尺寸有关, 晶粒越大, 压电性能越好。 烧结温度为 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时, 陶瓷样品的晶粒尺寸小, 晶界对电畴有较强的夹持效应, 电畴转向困难, 其压电性能较差, d_{33} 较低。 随着烧结温度的升高, 晶粒的平均尺寸增大, 晶界对畴的夹持效应减弱, 电畴转向相对容易, 所以 d_{33} 随着烧结温度的升高而增加。 当烧结温度高于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$, 样品出现较多气孔, 结构疏松, 导致 d_{33} 减少。

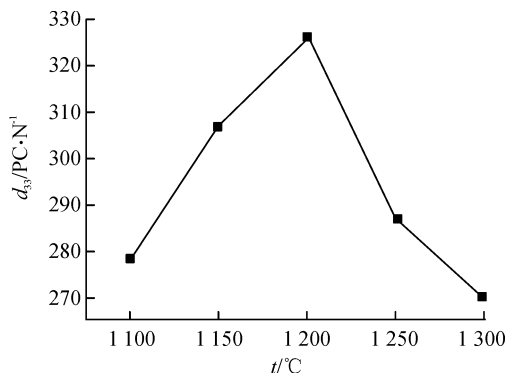


图 6 不同铅气氛烧结的 PMSZT 陶瓷的 d_{33} 随烧结温度的变化

图 7 是 PMSZT 陶瓷试样的 $\tan\delta$ 随烧结温度的变化关系图。 介电损耗 $\tan\delta$ 是指介电体在交变电场作用下, 由于发热而导致的能量损耗。 一般认为介电损耗与电畴畴壁的运动有关。 当外加电场时, 畴壁与畴壁, 畴壁与晶格, 畴壁与缺陷之间存在相互作用, 导致畴壁在运动中能量损耗。 同时, 介电损耗与材料的致密度也有一定的关系, 材料不致密, 气孔率大, $\tan\delta$ 相应也比较大。 低温烧结时, 从 SEM 照片可以看出材料气孔率比较大, 结构比较疏松, 同时小晶粒引起的缺陷使畴壁在运动过程中损耗增加, 所以低温烧结时介电损耗相应比较高; 随着烧结温度的升

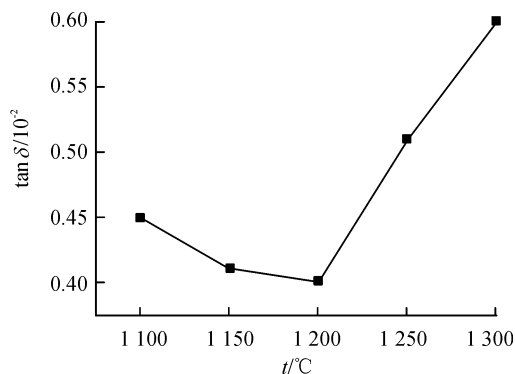


图 7 不同铅气氛烧结的 PMSZT 陶瓷的 $\tan\delta$ 随烧结温度的变化

高, 90° 铁电畴和 180° 铁电畴增加, 而 90° 铁电畴的应力大, 导致畴转向过程中介电损耗增加。 高于 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时, 90° 铁电畴占优势, 并且由于铅挥发导致的气孔和材料不致密使介电损耗随着烧结温度的升高而增加。

3 结论

采用固相合成法制备了 PMSZT 三元系压电陶瓷。 在烧结温度 $1\ 100\sim 1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 内试样均能获得纯的钙钛矿结构, 并且随着烧结温度的升高四方相逐渐向三方相转变。 陶瓷的机电性能受烧结温度的影响, 在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 的烧结温度下, 陶瓷试样的机电综合性能最好。 在此优化烧结温度下, 试样的晶粒发育均匀、饱满, 晶界清晰, 致密性好, 机电性能良好, 可以满足压电变压器和超声马达等大功率器件应用的要求。

[参考文献]

- [1] 杜宇雷, 陈立新, 雷永泉, 等. $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_{0.06})_x$ 贮氢合金结构和电化学性能的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003 32(2): 91—94
- [2] WU Z G, RONALD E. Pressure induced anomalous phase transition and colossal enhancement of piezoelectricity in PbTiO_3 [J]. Physical Review Letters, 2005 95 (037601): 1—4
- [3] HE Z M, MA J, ZHANG R F, et al. PZT-based materials with bilayered structure preparation and ferroelectric properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003 23(11): 1943—1947
- [4] HAERTLING G H. Ferroelectric ceramics history and technology [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999 82(4): 797—818
- [5] HE L X, GAO M, LIC E, et al. Effects of Cr_2O_3 addition on the piezoelectric properties and microstructure of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{O}_3$ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001 21(6): 703—709
- [6] 张福学, 王丽坤. 现代压电学 (中) [M]. 北京: 科学出版社, 2002 149
- [7] 刘彭义, 陈亚君, 祝 兰, 等. 锰掺杂对 PZNT 相结构和机电性能的影响 [J]. 压电与声光, 2009 31(3): 386—388
- [8] 凌志远, 邱文辉, 王 科. Sb_2O_3 掺杂对 PZT 压电陶瓷微观结构与性能的影响 [J]. 电子元件与材料, 2005 24(8): 31—34

- [9] 孙华君, 刘晓芳, 陈文, 等. S取代量对 PMNS-PZT 压电陶瓷的影响[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(7): 7—10.
- [10] SAKAKI C, NEWALKAR B L, KOMARNENI S, et al. Grain size dependence of high power piezoelectric characteristics in Nb doped lead zirconate titanate oxide ceramics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2001, 40(12): 6907—6910.
- [11] YOON S J, KANG H W. Piezoelectric Properties of $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Lu}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(9): 2473—2476.
- [12] 周飞, 龙纪文, 孟中岩. 铋掺杂 PMS-PZT三元系压电陶瓷温度稳定性研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(3): 586—594.
- [13] 郭晓波, 陈海龔, 孟中岩. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_a\text{Zr}_b\text{Ti}_c\text{O}_3$ 三元系压电陶瓷的压电和介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 125—127.
- [14] 侯育冬, 朱满康, 高峰, 等. 不同铅气氛对 0.2PZN-0.8PZT压电陶瓷性能的影响[J]. 压电与声光, 2005, 27(2): 164—167.
- [15] NIELSEN E R, RINGGAARD E, KOSEC M. Liquid phase sintering of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ using $\text{PbO}\cdot\text{WO}_3$ additive[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(11): 1847—1855.
- [16] ZHU Z G, LIB S, LIG R, et al. Microstructure and piezoelectric properties of PMS-PZT ceramics[J]. Materials Science and Engineering, 2005, 117(2): 216—220.

[责任编辑: 刘蔚绥]

(上接第 517 页)

增强, 节点从而获得更好的收益。下一阶段将考虑节点重发或延迟发数据包的问题, 以及历史策略对后继转发策略的影响。

[参考文献]

- [1] AKYILDIZ I F, SU W, SANKARASUBRAMANIAM Y, et al. Wireless sensor networks: A survey[J]. Computer Networks, 2002, 38(4): 393—422.
- [2] URPI A, BONUCCELLI M, GORDANO S. Modeling cooperation in mobile ad hoc networks: A formal description of selfishness[J]. // Proc of the Intl Symp on Modeling and Optimization in Mobile Ad Hoc and Wireless Networks (W OPT 2003). Hingham: Kluwer Academic Publishers, 2003: 228—238.
- [3] MICHARDI P, MOLAVI R. A Game Theoretical Approach to Evaluate Cooperation Enforcement Mechanisms in Mobile Ad hoc Network[C]. IEEE/ACM Workshop W OPT 2003, Sophia Antipolis, France.
- [4] FELEGYHAZIM, BUTTYAN L, HUBAUX J P. Equilibrium Analysis of Packet Forwarding Strategies in Wireless Ad-hoc Networks: the static case[C]. Personal Wireless Communications 2003, Venice, Italy.
- [5] 戴沁芸, 徐景, 阎毓杰. 无线传感器网络中基于协作的包转发研究[J]. 信息与控制, 2007, 36(5): 551—556.
- [6] 罗云峰. 博弈论教程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007: 9.
- [7] JM RATLIFF. FOLK THEOREM SAMPLER. Great introductory notes to the Folk Theorem [N/OL] (1996) http://www.virtualperfection.com/gametheory/5_3_FolkTheoremSampler_1_0_Pdf

[责任编辑: 刘蔚绥]