

PZN-PZT 压电陶瓷高温石墨还原行为研究*

魏晓勇 陈大任 李国荣

(中国科学院上海硅酸盐研究所无机功能材料开放实验室 上海 200050)

摘 要

为研制具有超大位移量的 RAINBOW 新型压电微位移驱动器, 对制备该器件所用铋锌酸铅-锆钛酸铅 (PZN-PZT) 压电陶瓷材料的还原行为进行了初步研究, 观察到还原样品断口上呈现出清晰的多层次结构. 采用 SEM、XRD 和电导率测量等研究方法, 研究了还原样品各层次的断口形貌、物相组成和导电类型, 对 PZN-PZT 压电陶瓷材料在高温下被石墨还原的过程和机理作了初步解释. 研究表明还原反应是按照先晶界后晶粒的顺序进行, 各层的导电类型随还原程度由浅到深呈现出绝缘体型-半导体型-金属型的变化规律, 对于轻度还原层, 仍保持着初始的固体晶相结构, 相应地对深度还原层, 初始晶相结构已被破坏, 由分解的复相所构成.

关键词 RAINBOW, 压电微位移驱动器, 还原行为

分类号 TN 304

1 引言

RAINBOW (Reduced And Internally Biased Oxide Wafer) 是一种新型超大位移量压电微位移驱动器. 通过压电陶瓷在高温下被石墨还原的特殊制备工艺, 大致形成压电陶瓷层和还原层自然结合的两层结构, 在冷却后由于两层收缩率不同, 而产生独特的拱形结构. RAINBOW 器件具有超大位移量、大负载力和结构简单的特点, 能够提供为厚度 5 倍形变量的位移驱动, 又有相对较大的承载能力^[1]. RAINBOW 是一种多功能的智能器件, 有巨大的发展和应用潜力, 在诸如线性致动器、自动开关、扬声器、水声发射和接收器、变焦镜头、传感器和智能系统等领域有着广泛的应用前景.

对 RAINBOW 器件, 国内外都处于刚刚起步的研究阶段, 对 PZT 系压电陶瓷在高温下被石墨还原的过程尚没有系统性的研究, 而这恰恰是该器件制备过程中的一个关键环节. 我们初步研究了制备该器件所用铋锌酸铅-锆钛酸铅 (PZN-PZT) 压电陶瓷材料的还原行为, 并获得了以轴向位移量计算的等效压电系数 d_{33} 为 $10^5 \times 10^{-12}$ C/N 量级的超大位移量 RAINBOW 器件.

以实验观测结果入手, 从微观角度对 RAINBOW 器件的各层次结构作分析研究, 这对掌握层次结构与器件性能之间的关系, 优化还原条件, 对 RAINBOW 器件的制备具有积极的意义. 本实验中所选用 La 掺杂的 PZN-PZT 陶瓷材料, 具有易被还原的特点^[2], 研究了它的还

* 1998-09-12 收到初稿, 1998-10-27 收到修改稿

原行为，分析了各个还原阶段产物的微观形貌、相组成和导电类型，对其在高温下被石墨还原反应的过程和机理作出了初步解释。

2 实验

在研究 PZN-PZT 压电陶瓷材料在高温下被石墨还原的还原反应中，采用直径 13 ~ 17mm，厚度 0.3 ~ 0.5mm 的圆片状样品，其成分为 La-Pb (ZnNb) O₃-Pb (ZrTi) O₃ 三元系压电陶瓷材料，经常规工艺合成，200Mpa 干压成型，1260 °C 保温 1h 烧成，冷加工至预定尺寸后，经 850 °C 保温 2h 氧化后待用。

还原反应时，将磨平的石墨块、ZrO₂ 盖板 and 待还原的陶瓷圆片两两相贴，如图 1，紧密接触放入预热至一定温度 (700 ~ 1000 °C) 的还原炉中，保温一定时间 (5 ~ 200min) 后取出，在空气中冷却。

将样品圆片横向断开，采用 EPMA-8705 电子探针分析仪对还原样品进行断口形貌观察和成分分析；对还原后沿厚度方向出现的各还原层逐层剥离进行各层的 XRD 物相分析；采用高阻抗测试仪研究各选定层或等效于选定层的样品的导电特性，样品两个表面涂覆环氧银浆作为电性能测试电极。

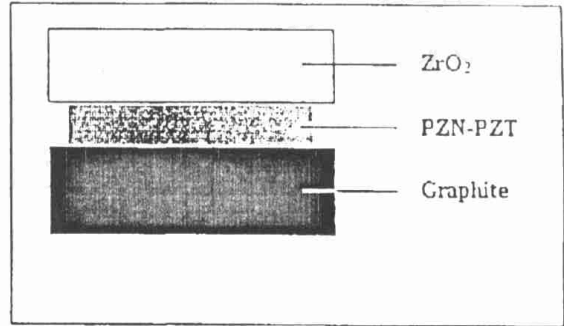


图 1 还原样品、石墨块和 ZrO₂ 的放置图
Fig. 1 The layout of reducing sample, graphite block and ZrO₂ plate

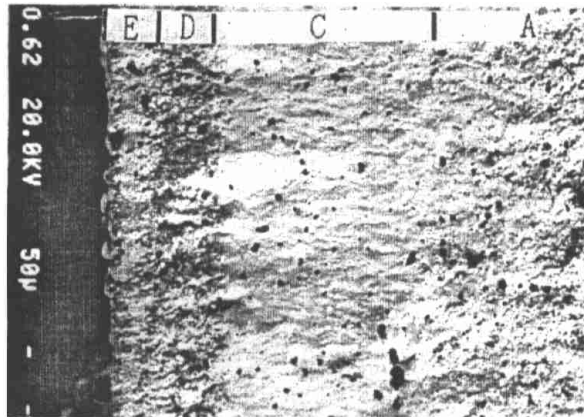


图 2 样品 1 断口的 SEM 背散射电子形貌图
Fig. 2 SEM back scatter electron image of cross section of sample 1

3 结果与讨论

3.1 断口显微形貌

由于采用了较宽的还原温度和保温时间范围，因此，得到的还原样品具有多种表现形态。为简明起见，选取两种典型的还原条件制备的样品，作为断口显微形貌的研究对象。样品 1：还原温度 840 °C，保温时间 120min，样品 2：还原温度 800 °C，保温时间 30min。

3.1.1 样品 1

图 2 为样品 1 断口的 SEM 背散射电子形貌图。可以看到，由于还原程度的不同，从上到下，断口可以分为四层：A、C、D、E。图 3 (a~d) 分别为 A、C、D、E 各层的二次电子形貌图。

A 层和 C 层由 XRD 分析鉴定为 PZN-PZT 的固溶体相结构 (见 3.2)，同未还原样品一样。它们的断口形式明显不同，分别为沿晶断裂和穿晶断裂，断裂形式的不同与晶界结构的成分

及相差异有关.

D、E 层为结构疏松层, XRD 结果指出, 该处物相组成为原始固溶体相还原分解后产生的金属 Pb 和氧化物的复相混合结构, 由图 3 (c、d) 可见, 其中包含了大量的孔和洞. 高温还原时, 石墨被氧化产生 CO 气, CO 气可沿着这些孔洞进入深层, 在深层继续还原反应. E 层在还原反应中和石墨块接触, 它的外表面有金属颗粒析出, 经电子探针成分分析, 此颗粒成分为 Pb.

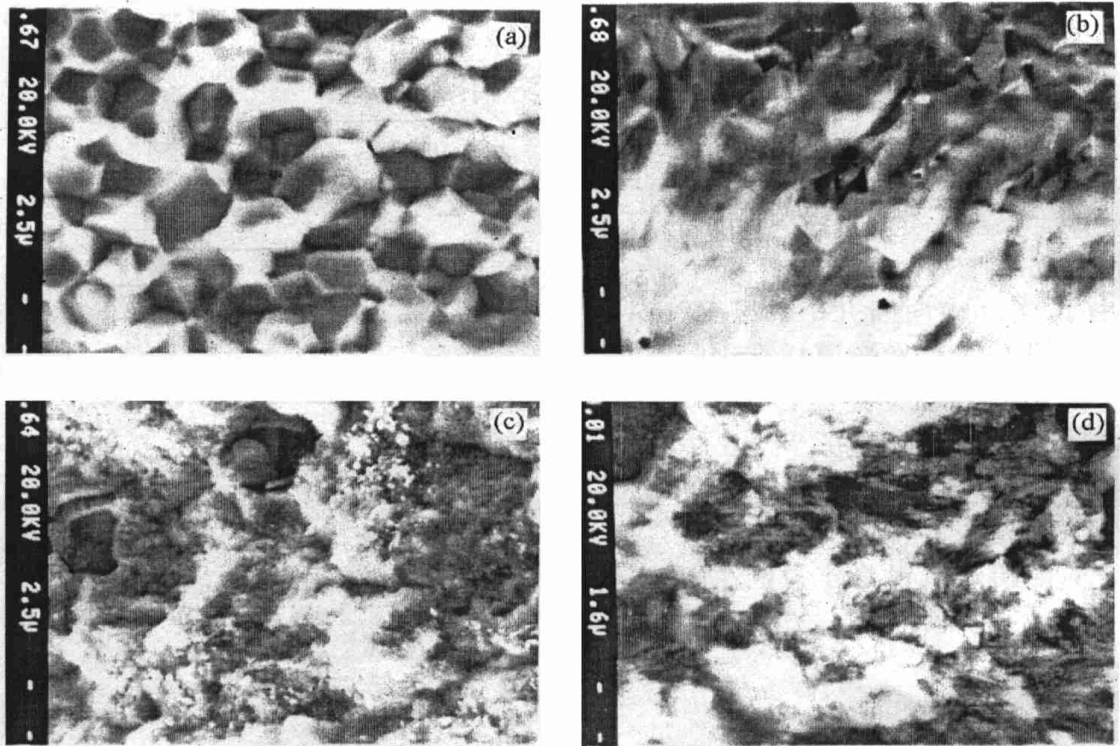


图 3 样品 1 断口各层的二次电子形貌图

Fig. 3 SEM secondary electron images of cross section of sample 1

(a) Layer A; (b) Layer C; (c) Layer D; (d) Layer E

样品 1 断口中观察到的四层层状结构, 相互之间界限明显, 这表明还原反应是阶段性地进行的. 这里观察到的四层还原结构同文献 [3] 的观测结果在某些方面是相互符合的.

另外, 值得提及的是, 还原样品断口的颜色随着还原程度的不同也会发生变化, 未还原样品是淡黄色, 而在 100 倍的金相显微镜下各层的颜色分别是 A: 同未还原样品相似的淡黄色、C: 断口闪闪发亮的黑色、D: 亮黄和黑互相夹杂的颜色以及 E: 亮黄色.

3.1.2 样品 2

样品 2 的还原反应温度和保温时间都小于样品 1, 还原的程度也相应地要轻一些. 样品 2 的 SEM 断口显微形貌图不像样品 1 那样复杂, 这里仅观察到二层, 即靠近石墨块的表面层和样品内部层, 为讨论方便, 分别称它们为 C 层和 B 层. XRD 的结果表明, 它们都为 PZn-PZT 固溶体相结构 (见 3.2). 图 4 (a~c) 分别为层 B、BC 交界面和层 C 的二次电子形貌图. B、

C 两层断口的断裂形式分别为沿晶断裂和穿晶断裂, 而它们的交界面上则两种断裂形式兼而有之. 在 100 倍的金相显微镜下, B、C 两层的颜色都为黑色, 但 C 层断口闪闪发亮.

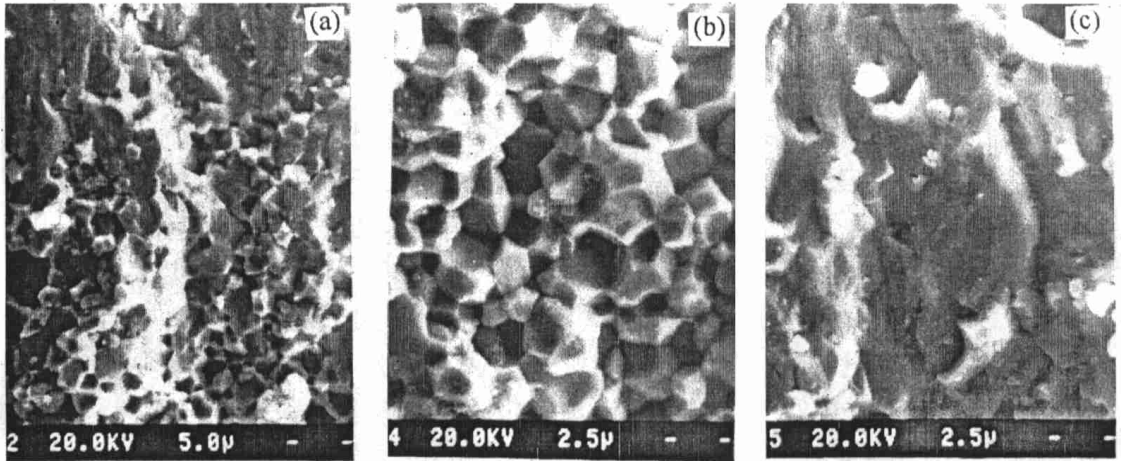


图 4 样品 2 断口各层的二次电子形貌图

Fig. 4 SEM secondary electron images of cross section of sample 2

(a) Internal layer B; (b) Interface of B and C; (c) Surface layer C

由此看来, 由于样品 2 的表面层 C 和样品 1 的层 C 具有相同的断裂方式和断口表观颜色, 综合 XRD 的分析结果, 有充分理由认为它们代表同一个还原程度, 样品 2 的内部层 B 还原程度则介于样品 1 的层 A、C 之间.

B 层和 C 层断裂形式不同反映了两层晶界的结合强度的不同. 这可能是由于 C 层被相对较强地还原, 使得晶界上的 Pb^{2+} 被还原而析出金属 Pb, 对晶界结合起了增强作用. 晶界结合的强化导致 C 层的断裂类型从沿晶断裂转变为穿晶断裂. 综合样品 1 和样品 2 的断面分析结果, 可以认为按照字母顺序排列的 A、B、C、D、E 各层, 基本上代表了还原程度由浅到深的几个不同阶段.

3.2 XRD 分析

图 5 表示 A、B、C、D、E 各层的 XRD 衍射图谱. A、B、C 各层对应的衍射图谱以固溶体 (PZN-PZT) 为主, 几乎没有其它

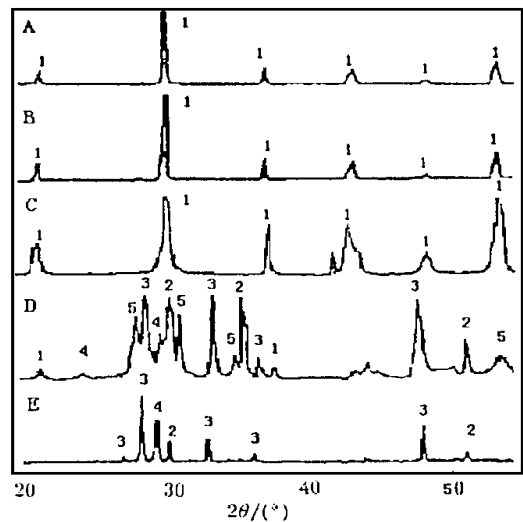


图 5 A、B、C、D、E 各层的 XRD 衍射图谱

Fig. 5 XRD patterns of layer A, B, C, D and E

1. PZN-PZT solid solution; 2. Pb cubic;
3. $Pb_2Nb_2O_7$; 4. $ZrTiO_4$; 5. PbO litharge

相出现, 是典型的钙钛矿四方相结构. D、E 两层对应的衍射图谱中, 四方相消失了, 出现了金属 Pb 和 $Pb_2Nb_2O_7$ 、 $ZrTiO_4$ 等分解相的衍射峰. 这说明在较浅的还原程度下, 原始固溶体四方相未被破坏, 而在较深的还原程度下, 原始固溶体的四方相被破坏, 分解形成了金属 Pb 同氧化物的复相结构.

3.3 导电类型

图 6 表示了 A、B、C 各层的电导率随温度变化曲线图. 可以看到随温度从室温升高到不到 200°C , B、C 层的电导率急剧上升了三、四个数量级, A 层则变化不明显, 只上升了大约一个数量级, 这说明 A 层和 B、C 两层的导电机制不同. A 层同未还原相非常近似, 也是高绝缘材料. B、C 两层则可能是由于在还原反应中, 晶相失去氧原子, 形成氧空位, 这个过程释放出的电子或者和 Ti^{4+} 松散结合, 形成 $(Ti^{4+} \cdot e)$ 缺陷中心, 或者和氧空位结合, 形成捕获有电子的氧空位缺陷中心, 这两种机制同时存在或单独作用, 产生半导体的导电机制,

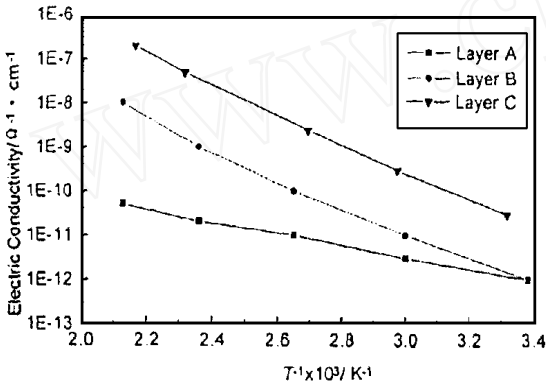


图 6 A、B、C 各层的电导率随温度变化曲线图

Fig. 6 Relationships of electric conductivity vs temperature of layer A, B and C

表现为它们的电导率对温度有极大的依赖性, 随温度升高而急剧上升. $(Ti^{4+} \cdot e)$ 是蓝黑色的色心, B、C 层颜色变黑也是 $(Ti^{4+} \cdot e)$ 可能存在的一个佐证. D 层电导率极高, 室温下表面电阻可达 10^{-1} 量级, 已成为金属型导电, 这和该层中形成连续的金属态 Pb 有关. E 层层内高温下液态的金属 Pb 由于毛细管作用向外表面渗出, 所以其电导率大小和金属 Pb 的具体分布有关.

3.4 还原反应几个阶段

根据以上 SEM、XRD 和导电类型的实验结果, 可以认为还原反应中出现的各还原层都代表了还原反应到达一定程度的某个阶段, 以字母顺序排列的 A、B、C、D、E 各层还原程度由浅到深, 恰恰代表了还原反应由浅到深的反应过程. 各层的特征和性质归纳如表 1.

纳如表 1.

表 1 表明试样在高温下被石墨还原的几个阶段为: (1). 首先是失去晶格中的部分氧, 形成 $(Ti^{4+} \cdot e)$ 缺陷或氧空位缺陷, (2). 接着晶界上的 Pb^{2+} 被还原为金属态, (3). 然后晶粒内部的 Pb 离子也被还原, 固溶体相结构分解成为金属态 Pb 和疏松有孔洞的氧化物复相结构, (4). 最后, 样品内部形成的高温液态金属 Pb 由于毛细管作用沿孔洞渗出到样品外表面.

尚需提及的一点是, 根据其它的实验结果, A 层并非真正的初始未还原晶相, 而是初始相被还原后在冷却时又被氧化的结果, 虽然它同未还原相的各项性能基本一致. 这种 PZT 系压电陶瓷可逆的还原-氧化性能在文献 [4] 中也有报道.

表 1 各还原层特征和性质
Table 1 Characteristic and property of layer A to E

Number	Color	Fracture type	Phase constitution	Electric conductive type	Explanation
A	Pale yellow	Intergranular	Solid solution	Insulator like	Similar to unreduced ceramic structure
B	Black	Intergranular	Solid solution	Semiconductor like	(Ti^{4+} e) and oxygen vacancy lead to semiconductor and color change
C	Black, with effulge	Transgranular	Solid solution	Semiconductor like	Metal lead enhanced grain boundary
D	Light yellow and black	Loose structure	Metal lead, oxides	Metal like	The original crystal structure destroyed and continuous metal lead phase formed
E	Light yellow	Loose structure	Metal lead, oxides	Related to metal lead distribution	Metal lead seep out to the outer surface due to capillarity

4 结束语

本实验研究了 PZN-PZT 压电陶瓷在高温下被石墨还原反应的还原行为。

根据大量的实验观察和分析, 得到以下一些结果:

1. 从还原样品断口 SEM 显微照片和光学显微分析中观察到五个还原层次, 认为它们依 A、B、C、D、E 的顺序分别代表了 PZN-PZT 压电陶瓷在高温下被石墨还原反应由浅到深的五个阶段;
2. 断裂类型的变化说明还原反应是按照先晶界后晶粒的顺序进行;
3. 各层的导电类型随还原程度由浅到深按照绝缘体型-半导体型-金属型的规律而变化;
4. 各层的物相变化情况表明, 轻度的还原不破坏初始晶相结构, 深度的还原破坏晶相结构, 生成了分解物相的复相结构。

致谢 分析中心郭荣发和高建平老师在实验分析方面给予了大力协助, 朱梅根和张望重老师在材料制备方面也给予很多指导和帮助, 作者在这里一并向他们表示谢意。

参 考 文 献

- 1 Haertling G H. *American Ceramic Society Bulletin*, 1994, **73**: 93-96
- 2 魏晓勇, 陈大任, 李国荣. 第三届全国功能陶瓷会议, 重庆, 1998
- 3 Elissalde C, Cross L E, Randall C A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (8): 2041-2048
- 4 Haertling G H. 4th International SAMPE Electronics Conference, 1990. 699-711