

文章编号: CN31-1363(2000)02-0281-06

中温烧结 PZN-PZT 系陶瓷的压电性能研究

江向平, 廖 军, 魏晓勇, 张望重, 李国荣, 陈大任, 殷庆瑞
(中国科学院上海硅酸盐所无机功能材料开放实验室, 上海 200050)

摘 要: 在多层压电器件的研制过程中, 为实现压电陶瓷和 Ag/Pd 内电极的共烧结, 本文对中温 1100~1140°C 范围烧成的 PZN-PZ-PT 系压电陶瓷的电性能进行了研究, 结果表明, 保温时间对该组成的压电介电性能有重要的影响, 随保温时间的延长, d_{33} 从 $420 \times 10^{-12} \text{C/N}$ 增加到 $560 \times 10^{-12} \text{C/N}$, ϵ_{33}^T 从 2180 增加到 2900.

关键词: 中温烧结; PZN-PZT; 压电性能; 介电性能

中图分类号: TM 282 **文献标识码:** A

1 引言

含铅 PZT 基压电陶瓷通常的烧结温度为 1200~1300°C. 由于烧结时 PbO 容易挥发, 陶瓷性能难以控制, 另外 PbO 的挥发对环境造成严重污染, 危害人类健康, 特别是对近年来广泛应用的压电陶瓷多层器件, 由于陶瓷烧结温度高, 内电极常常用铂等贵金属, 大大提高了器件的成本. 因此降低陶瓷烧结温度对材料制备和应用均有重要意义.

降低烧结温度的主要方法有: 第一改善粉体形貌, 细小均匀粉体且有高的表面能, 有利于烧结过程. 如利用 sol-gel 方法制备均匀性好的精细粉体等. 第二, 添加各种金属元素如 Li、Na、B、Bi、Cd、Pb 等, 这些添加剂大都以氧化物^[1,2]的形式加入, 也可以氟化物^[1,3]形式添加, 在烧结过程中大多形成液相, 有利于离子的重排和移动, 从而加快烧结致密. 第三, 改善烧结程序. 一般烧结过程中, 升温速度保持不变, 其结果是在烧结温度范围内, 开始阶段致密化速度很慢, 接着变得非常快, 最后阶段致密化速度很慢. Palmour^[4] 通过控制升温速度, 使致密化速度保持为常数 (RCS) 以达到降低烧结温度的目的. 第四, 热压烧结. 最近, 清华大学李龙土^[5] 及他的同事在 PZT、PMN-PZT、PNN-PZT 压电陶瓷低温烧结研究中取得非常有意义的成果. 他们用 $x\text{BO}_{1.5} - y\text{BiO}_{1.5} - z\text{CdO}$ (其中 $x + y + z = 1, 0.25 \leq x \leq 0.35, 0.20 \leq y \leq 0.30, 0.40 \leq z \leq 0.50$) 玻璃料加入 PZT 等压电陶瓷中, 其烧结温度得到较大降低, 压电和介电性能都得到改善.

以上所述各种方法尚有不足之处, 如氧化物的加入常常引入第二相, 降低其性能. RCS 过程则需要专用的设备. PZN-PZ-PT 压电陶瓷具有很高的压电和介电系数, 已得到广泛的应用. 但到目前为止, 有关 PZN-PZ-PT 压电陶瓷低温烧结的实验结果未见报道. 因此能否通过调节配方和改善烧结工艺达到降低压电陶瓷烧结温度的目的? 本实验通过选择适当的

收稿日期: 1999-04-15, 收到修改稿日期: 1999-06-01

基金项目: 上海市科技发展基金 (99JC14015)

作者简介: 江向平, 男, 1964 年生, 博士研究生

组成和合理的烧结工艺,使 PZN-PZ-PT 压电陶瓷烧结温度降到 1140°C 以下,在保证试样有足够好的性能的同时以实现 PZN-PZ-PT 压电陶瓷和 Ag/Pd(70/30) 电极共烧的目的。

2 实验

实验所用配方体系为 $(1-x-y)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3$ ($0 < x < 0.4, 0 < y < 0.4$),按化学计量比称料后,经球磨混合后,在 850°C 预烧 2h,再经细磨、造粒、干压成型后,制成 $1\text{mm}\times\phi 13\text{mm}$ 圆片,排塑后在 Al_2O_3 钳锅中密封烧结. 镀银后在 650°C 烧渗. 极化条件为 $3500\text{V}/\text{mm}$, 100°C 硅油中极化 20min.

烧结好的样品的 d_{33} 由中科院声学所研制的 Berlincourt 仪测量,介电系数和介电损耗由电容电桥测得,测量频率为 1kHz , k_p 通过共振-反共振方法得到. 密度由 Archimedes 方法测得. 电滞回线由典型的 Sawyer-Tower 线路和 X-Y 记录仪测得. 断面形貌利用 Electron Probe Microscopy (EPMA-8705QH₂) 分析而得. 电子衍射由 JEM-200CX 透射电子显微镜分析得到.

3 结果和讨论

3.1 烧结密度和相组成

图 1 为 1130°C 时烧结的 PZN-PZT 陶瓷体密度和保温时间的关系,从图中可以看出,当保温时间 $< 1\text{h}$,密度增加很快,当保温时间 $> 1\text{h}$,密度增加很缓慢,保温 5h,密度达 $7.9\text{g}/\text{cm}^3$,为理论密度的 98%.

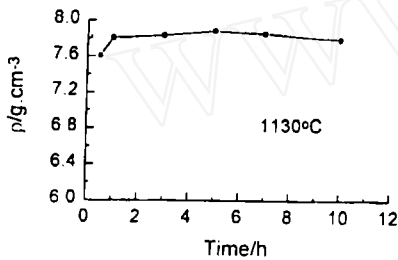


图 1 1130°C 时烧结的 PZN-PZT 陶瓷体密度和保温时间关系

Fig. 1 Relationship of sintering density with soaking time for PZN-PZT ceramics fired at 1130°C

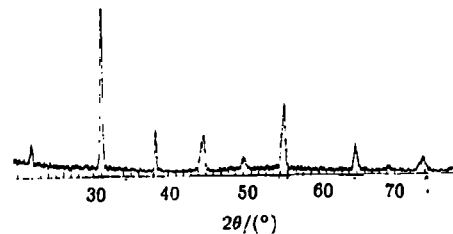


图 2 1130°C 保温 5h 样品 X-ray 衍射图

Fig. 2 X-ray pattern of PZN-PZT sample sintered at 1130°C for 5h

图 2 为 1130°C 烧结的 PZN-PZT 压电陶瓷的 X-ray 衍射图,由图中可以看出, 1130°C 烧结的 PZN-PZT 陶瓷为钙钛矿相. 通常 PZN 一类弛豫性铁电体的一个共同的现象是在烧结过程中常常出现焦绿石相,而焦绿石相的出现对压电及介电常数有很大的影响,但在本实验中未发现焦绿石相,原因是 PZN-PZT 压电陶瓷配方中 PbTiO_3 含量较高,因为 PbTiO_3 可起到稳定钙钛矿相结构的作用^[6].

3.2 保温时间对显微结构和电性能的影响

图 3 为 1130°C 保温 1~10h 样品断面二次电子像,由图中可以看出,保温时间 3h 以上

的样品, 其晶粒发育良好, 晶粒大小均匀. 3h 以内, 晶粒发育较快, 5h 以上, 其晶粒大小变化不大. 图 3(a) 为 1130°C、1h 样品的断面的二次电子相, 其晶粒尺寸 $< 1\mu\text{m}$, 断面为穿晶断裂, 说明这时晶粒尚未发育完善, 晶粒内部的结合力小于晶界的结合力. 但当保温时间增加到 3h 以上时, 其晶粒迅速长大 (约为 $2\sim 3\mu\text{m}$) 断面为沿晶界断裂, 说明晶粒已得到充分发育, 晶粒内部原子间的结合力大于晶界间的作用力.

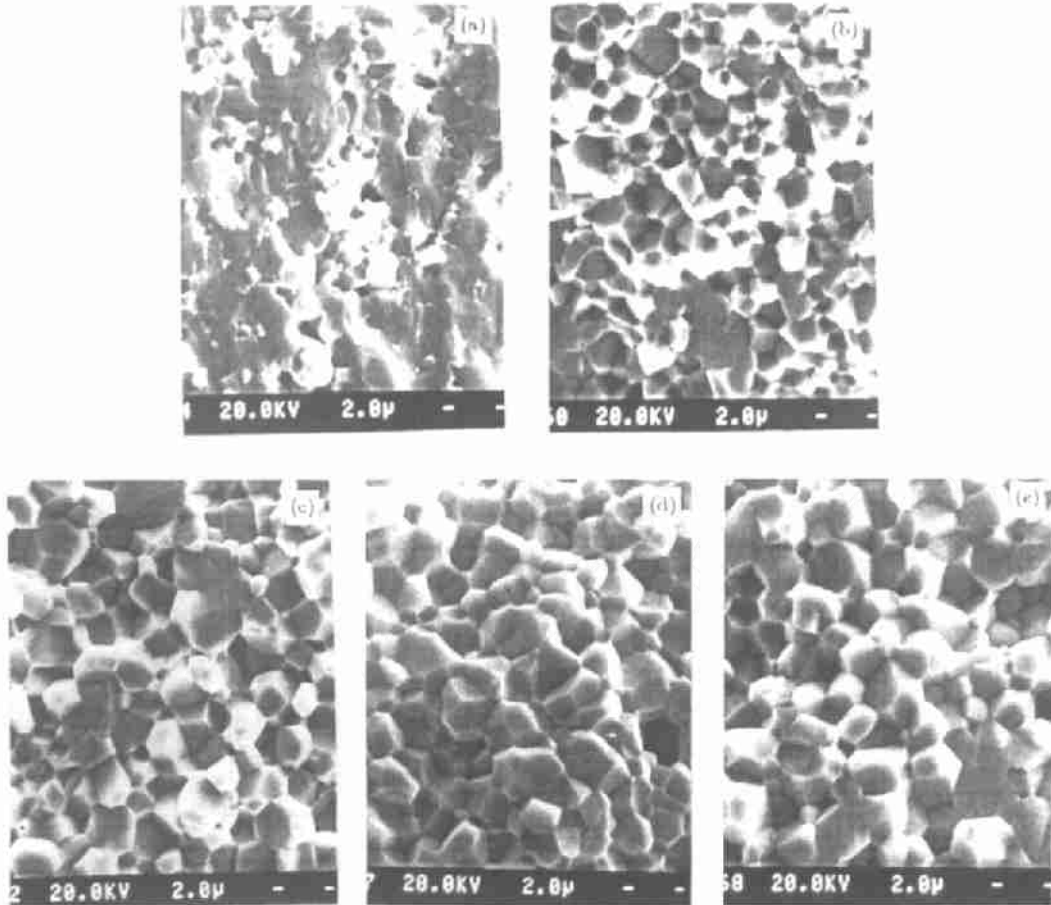


图 3 1130°C 烧结样品断面二次电子像

Fig. 3 SEI micrographs of fracture of PZN-PZT samples sintered at 1130°C

(a) 1h, (b) 3h, (c) 5h, (d) 7h, (e) 10h

图 4 为 1130°C 保温 0.5~5h 样品的介电常数-温度关系图. 图中可以看出, 保温时间为 0.5h 的样品, 居里点附近介电常数 ϵ 值小, 并且介电峰半高宽很宽, 随着保温时间的延长, 晶粒长大, 介电峰值增大, 峰的半高宽明显变小, 在图中, 保温 5h 的样品, 其介电常数增高变锐. 这和文献 [7] 报道的结果类似.

图 5 为 1130°C 保温 0.5~10h 样品的 d_{33} 值和保温时间关系图, 图中显示, 当保温时间 $< 3\text{h}$, 其 d_{33} 增加较快, 保温 3h 以上, d_{33} 值趋于饱和. 图 6 为 1130°C 保温 0.5 和 3h 样品的电滞回线, 图中显示, 保温时间延长, 剩余极化强度 P_r 增大, 而 E_c 略有减小.

以上实验结果可以通过晶粒增大、电性能增强得以解释. 众所周知, 保温时间延长, 晶

粒长大, 而陶瓷的铁电性很大程度上依赖晶粒的大小. 陶瓷由大量的晶粒组成, 其晶界对压电和介电性能有很大影响. 当陶瓷从高温顺电相到低温铁电相时, 由于相邻晶粒的自发取向不同而引起应力, 这些应力反过来影响电畴的取向, 对电畴的转向形成夹持效应. 由小晶粒组成的陶瓷, 晶界对电畴的夹持效应强, 畴反转困难, 其压电性能差. 随着保温时间的延长, 晶粒长大, 晶界的夹持效应的影响渐渐减弱, 铁电性增强, 表现为 d_{33} 增加, P_r 增大, 居里点附近, 介电峰变尖锐, 中温烧结 PZN-PZT 陶瓷压电和介电性能如表 1. 该表中的性能数据及以上所述实验结果表明 1130°C 保温 5h 样品性能最佳. 而 1140°C 保温 3h 的样品性能接近 1130°C 保温 5h 样品的性能. 因此, 适当提高烧结温度可减少保温时间.

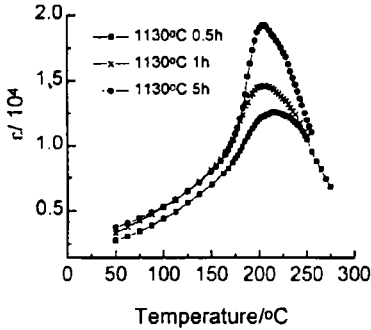


图 4 1130°C 保温 0.5~5h 样品的介电-温度关系图

Fig. 4 Variation of dielectric constant with temperature for PZN-PZT samples sintered at 1130°C

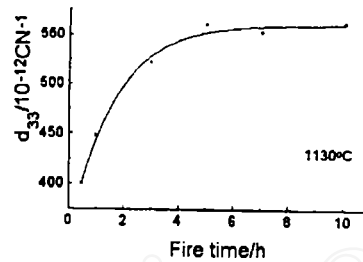


图 5 样品的 d_{33} 值和保温时间关系

Fig. 5 Variation of d_{33} with soaking time

表 1 PZN-PZT 陶瓷的主要性能

Table 1 Properties of PZN-PZT samples

F.T /°C	ρ /g·cm ⁻³	k_p	d_{33} /×10 ⁻¹² C·N ⁻¹	tg δ /10 ⁻³	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$
1100 (3h)	7.81	0.57	477	27	2569
1130 (0.5h)	7.61	0.48	400	28	2180
1130 (1h)	7.81	0.54	448	27	2455
1130 (3h)	7.84	0.60	522	27	2720
1130 (5h)	7.89	0.61	560	24	2971
1130 (7h)	7.86	0.61	559	22	2739
1130 (10h)	7.80	0.58	560	22	2804
1140 (3h)	7.86	0.60	550	25	2856

3.3 烧结机制

PZN-PZT 陶瓷之所以能在较低温度时烧结,是由于在烧结过程中有液相产生,电子衍射实验结果可以发现,1130°C 保温 1、5h 的样品中都存在少量的液相,如图 7 所示,EDS 表明其液相的主要元素为 Pb、O、Nb、Zr、Ti 等,液相的产生是由于 PZN-PZT 陶瓷的烧结过程中中间相形成的低共熔点,烧结后期液相基本上回析到钙钛矿主晶相中,因而使压电介电性能未受影响.有关本组成中温烧结的机制的进一步研究仍在进行之中.

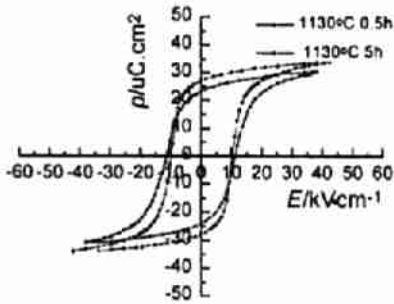


图 6 1130°C 烧结样品的电滞回线

Fig. 6 Hysteresis loop of PZN-PZT samples sintered at 1130°C

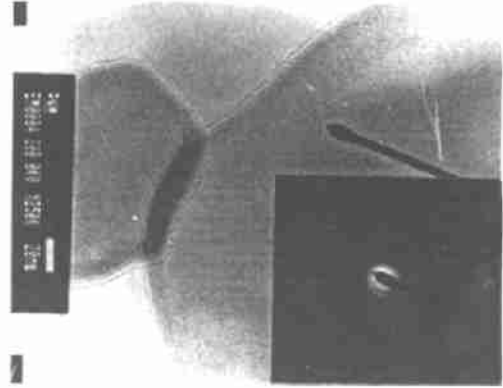


图 7 1130°C、1h 烧结 PZN-PZT 陶瓷中液相 TEM 及电子衍射图

Fig. 7 TEM image of liquid phase existed in PZN-PZT ceramics and its electron diffraction pattern

4 结论

1. 通过选择合理的组成和工艺, PZN-PZT 陶瓷可以在中温范围烧结,并得到压电和介电性能良好的样品,为用 Ag/Pd 作为内电极的多层压电陶瓷器件奠定了很好的基础.
2. 晶粒大小对压电介电性能有很大影响,晶粒增大,压电常数增大,介电峰变尖锐.可以通过保温时间控制晶粒大小,在本实验中以 1130°C、5h 为最佳.
3. PZN-PZT 陶瓷中温烧结过程中产生的液相是中温烧结的主要原因之一.

参考文献:

- [1] Takahashi S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, 19 (4): 771-772.
- [2] Wittmer D, Buchanan R C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, 64 (8): 485-490.
- [3] Fu S L, Wei C C, Cheng S Y, et al. *Int. J. Hybrid Microelectronics*, 1985, 8: 1.
- [4] Palmour H. *Proc. 6th World Round Table Conference on Sintering, Herceg-Novri, Yugoslavia*, 1985. 17-34.
- [5] Gui Z L, Li L T, Gao S H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72 (3): 386-391.
- [6] Wang X L, Yao X. *Ferroelectrics*, 1997, 196: 195-198.
- [7] Hu Y. *J. Mater. Sci.*, 1996, 31: 4225-4259.

Piezoelectric Properties of PZN-PZT Ceramics Sintered at Middle Temperatures

JIANG Xiang-Ping, LIAO Jun, WEI Xiao-Yong, ZHANG Wang-Zhong, LI Cuo-Rong,
CHEN Da-Ren, YIN Qing-Rui

(Laboratory of Functional Inorganic Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: In order to realize the co-sintering with Ag/Pd electrodes in multilayer devices, PZN-PZT piezoelectric ceramics were prepared by a conventional technique in the sintering temperature range from 1100°C to 1140°C and their piezoelectric and dielectric properties were carefully studied. The results show that soaking time is the most important factor concerning with piezoelectric and dielectric properties, d_{33} increases from $420 \times 10^{-12} \text{C/N}$ to $560 \times 10^{-12} \text{C/N}$ and ϵ_{33}^T increases from 2100 to 2900 with the increase of soaking time.

Key words middle temperature sintering; PZN-PZT; piezoelectric property; dielectric property