

文章编号: 1000-324X(2005)04-0988-05

PNW-PMS-PZT 压电陶瓷准同型相界的压电性能研究

裴志斌¹, 杜红亮¹, 车俊^{1,2}, 魏晓勇², 屈绍波^{1,2}

(1. 空军工程大学理学院, 西安 710051; 2. 西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

摘要: 采用传统陶瓷工艺制备了 PNW-PMS-PZT 四元系压电陶瓷, 分析了陶瓷样品的相结构组成, 结果表明, 所有陶瓷样品的相结构为纯钙钛矿相结构; 研究了室温下 PMS 含量, PNW 含量和 Zr/Ti 的变化对准同型相界的影响规律, 实验表明随着 PMS、PNW 含量和 Zr/Ti 的增加, 材料体系逐渐由四方相向三方相过渡, 获得了处于准同型相界附近的材料组成: PMS 的含量在 5~6mol%、PNW 的含量在 2~3mol%、PZT 的含量在 91~93mol%、Zr/Ti 的变化靠近 50/50, 同时具有高的机电性能.

关键词: PNW-PMS-PZT 压电陶瓷; 准同型相界; 三方相; 四方相

中图分类号: TM 282 **文献标识码:** A

1 引言

由于 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (PZT) 压电陶瓷在准同型相界 (MPB) 附近有异常突出的介电和压电性能, 故 PZT 压电陶瓷被广泛应用于微位移器、致动器、信号发生器、压电换能器等诸多方面^[1~3]. PZT 材料在准同型相界处具有强压电性的原因有三个: 第一, 准同型相界处, 材料的结构一般是三方 (或假立方) 和四方相两相共存. 三方相有 8 个可能的极化方向, 四方相有 6 个可能的极化方向, 在两相共存的相界处就有 14 个可能的极化方向, 有利于电畴沿电场方向取向. 第二, 在相界处, 随着 PbTiO_3 含量的变化, 两种相结构之间发生相变, 因此, 相界处结构中的空位及缺陷较多, 在外电场的作用下, 电畴易于取向, 可出现大的极化性质^[4]. 第三, 两种晶体结构的能量很接近, 并且在外界条件变动时, 如施加电场或应力, 则发生一种结构的扩大, 另一种结构的缩小^[5]. 正是这种结构活动性使得相界附近的组成具有介电性和压电性的极大值.

广泛的研究表明: $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (PMS-PZT) 是 k_p 和 Q_m 均高的压电材料, 并且还具有谐振频率的时间稳定性好、损耗小的特点. 但是, PMS-PZT 存在介电常数低、烧结温度高的缺点^[6,7]. 不能满足大功率压电陶瓷变压器对高介电常数的要求. $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_{1/3}$ (PNW) 是一种具有高介电常数、相对低的烧结温度的弛豫铁电材料^[8], 把它作为第四组元加入 PMS-PZT 压电陶瓷中, 可望获得具有高 ϵ_r 、 k_p 、 Q_m , 和较低烧结温度的 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (PNW-PMS-PZT) 四元系压电陶瓷, 然而, 关于 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷的准同型相界的研究尚未见报道.

本文旨在通过研究组成对 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷准同型相界影响的规律, 确定 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷的准同型相界, 揭示组成对 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷准同型相界影响的

收稿日期: 2004-05-28, 收到修改稿日期: 2004-09-20

基金项目: 国家自然科学基金 (10474077); 国家重点基础研究发展计划 (2002CB613304)

作者简介: 裴志斌 (1959-), 男, 教授. E-mail: duhongliang@126.com

微观机制, 为大功率压电陶瓷变压器材料的设计提供实验和理论依据.

2 实验

2.1 样品制备

选用分析纯的 Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SrCO_3 、 NiO 、 WO_3 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 . 研究的配方组成设计如下: $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})[(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_a(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})_b(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_c]\text{O}_3 + 0.25\text{wt}\%(\text{CeO}_2) + (\text{excess})1\text{mol}\%(\text{PbO}) + 0.2\text{wt}\%(\text{MnO}_2)$, $a+b+c=1$, 其中 $a=0.05$ 、 0.06 、 0.07 、 0.08 ; $b=0.01$ 、 0.02 、 0.03 、 0.04 ; $x=0.48$ 、 0.05 、 0.52 , 表 1 给出了实验样品的编号和化学组成. 为了改善压电陶瓷的性能, 本实验中添加了适量的 Sr、Mn 和 Ce, 加入过量的 PbO 可以避免烧结过程中的铅损失, 又可以避免烧结过程中焦绿石相的产生^[9], 实验中添加了 1mol% 的 PbO.

表 1 实验样品的化学组成

Table 1 Chemical composition of specimens investigated in this study

Specimens		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
Composition	a	0.05	0.06	0.07	0.08	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	b	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.04	0.02	0.02
	x	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.48	0.52

采用传统的陶瓷制备工艺, 其详细工艺流程如下: (1) 按摩尔比称取适量的原料粉体, 在乙醇中以锆球为媒体行星球磨 12h; (2) 将粉料烘干, 然后将所获得的配合粉料在 850°C 预烧, 再经球磨粉碎后造粒、干压成型; (3) 排除 PVA, 在 $1250\sim 1125^\circ\text{C}$ 烧结 2h. 为避免烧结过程中 PbO 的挥发, 在加盖的刚玉坩埚中放置适量的 PbO-ZrO_2 埋粉; (4) 陶瓷样品表面精磨, 被银电极, 进行介电性能测试; (5) 在 120°C 的硅油浴中加直流电压 $3\text{kV}/\text{mm}$ 极化 30min, 放置 24h 后测其压电性能.

2.2 组成相分析与性能测试

采用 XRD 技术测定试样的相结构, 所用的仪器为日本理学 DMX-III C 型, $\text{CuK}\alpha$ 辐射. 用 TH2816 型精密 LCR 测试仪测出室温下 1kHz 的电容量 C 和介电损耗值 $\tan\delta$, 根据公式 $\epsilon_r = Ct/\epsilon_0 A$, C 为电容值, ϵ_r 为试样的相对介电常数, t 为试样厚度, A 为试样的面积, ϵ_0 为真空介电常数 ($8.85 \times 10^{-12} \text{F}/\text{M}$); 压电常数 d_{33} 由中科院 ZJ-型准静态 d_{33} 测量仪测出. 根据谐振-反谐振法由 HP4294A 型精密阻抗分析仪测出谐振频率和反谐振频率, 再算出 k_p 和 Q_m .

3 结果和讨论

3.1 PNW 含量的变化对 PNW-PMS-PZT 陶瓷烧结温度的影响

从图 1 可以看出, 随着 PNW 的加入, PNW-PMS-PZT 压电陶瓷的烧结温度迅速降低, 这是由于 PNW 具有较低的烧结温度所致^[8], 当 PNW 的含量 $>2\text{mol}\%$ 时, PNW 对 PNW-PMS-PZT 陶瓷烧结温度的影响已经变得不明显.

3.2 PMS 含量的变化对 PNW-PMS-PZT 陶瓷准同型相界的影响

XRD 测试结果表明, 在所有陶瓷样品中钙钛矿相的含量均为 100%. 从图 2 可以看出, 随着 PMS 含量的增大, 在 $2\theta=45^\circ$ 附近表征四方相的衍射峰劈裂现象逐渐消失, 表明材料体系逐渐由四方相向三方相过渡, 当 PMS 的含量超过 $8\text{mol}\%$ 时, 完全转化为三方相. 其原因有以下两个方面: 第一, 根据 W.Z.ZHU、贺连星等的报道, 进入钙钛矿结构的 B 位的 Mn^{2+}

有稳定三方相, 弱化四方相的作用^[10,11]; 第二, 由于随着 PMS 的增加, 进入 B 位的 Mn^{2+} 数量增加, 出现在晶格结构上氧缺位的数量也增加, 这样将使 PNW-PMS-PZT 陶瓷体内的

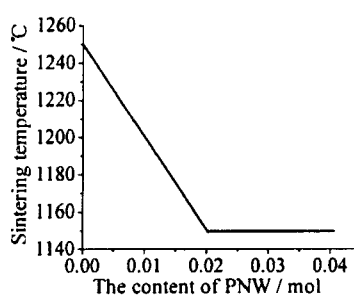


图 1 PNW 含量的变化对 PNW-PMS-PZT 陶瓷烧结温度的影响

Fig. 1 Sintering temperatures of PNW-PMS-PZT ceramic as a function of the content of PNW

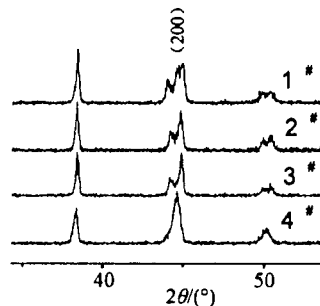


图 2 不同 PMS 含量的 PNW-PMS-PZT 陶瓷 $2\theta=45^\circ$ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD peaks of $2\theta=45^\circ$ versus the concentration of PMS in PNW-PMS-PZT ceramics

表 2 PMS 含量对 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷介电和压电性能的影响

Table 2 Dielectric and piezoelectric properties of PNW-PMS-PZT ceramics with different concentrations of PMS

Specimens	Content of PMS	ϵ_r	$\tan\delta/\%$	k_p	Q_m	$d_{33}/pC \cdot N^{-1}$
1#	0.05mol	2234	0.47	0.617	393	390
2#	0.06mol	2138	0.584	0.613	1275	380
3#	0.07mol	2048	0.628	0.58	718	347
4#	0.08mol	1392	0.748	0.245	2332	198

受束缚的空间电荷密度加大, 这些束缚空间电荷对三方相具有稳定作用^[3]. 另外, 氧缺位的出现将使钙钛矿结构的三维氧八面体族, 产生明显的歪曲、畸变, 使三方相含量增加, 四方相含量减小, 故随着 PMS 含量的增加, 材料体系由四方相转变为三方相. 从表 2 可以看出, 当 PMS 的含量在 5~6mol% 时, 材料有最大的介电和压电性能, 当 PMS 的含量在 7mol% 时, 介电性能和压电性能开始降低, 当 PMS 的含量在 8mol% 时, 介电性能和压电性能显著降低, 这就证明材料的结构已经离开了准同型相界, 所以当 PMS 的含量在 5~6mol% 时, 材料处于准同型相界附近.

3.3 PNW 含量的变化对 PNW-PMS-PZT 陶瓷准同型相界的影响

从图 3 可以看出, 随着 PNW 含量的增大, (200) 衍射峰劈裂的现象逐渐减弱, 表明材料体系逐渐由四方相向三方相过渡, 当 PNW 的含量为 3mol% 时, 衍射峰劈裂的现象已经变得很微弱, 当 PNW 的含量为 4mol% 时, 完全转化为三方相. 故当 PNW 的含量在 2~3mol% 时, PNW-PMS-PZT 压电陶瓷处在准同型相界附近. 造成这样的原因有两个: 第一, 随着 PNW 增加, 引起晶胞畸变, 晶格参数发生变化, 使材料向三方相转变; 第二, 随着 PNW 增加, 将引入大量的氧缺位, 氧缺位的出现将使钙钛矿结构的三维氧八面体族产生明显的歪曲、畸变, 使三方相含量增加, 故随着 PNW 含量的增加, 材料体系由四方相转变为三方相. 表 3 给出了 PNW 含量对 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷介电和压电性能的影响, 当 PNW 的含量在 2~3mol% 时, 材料有最优的介电和压电性能, 当 PNW 的含量在 4mol% 时, 介电性

能和压电性能变差, 这是由于材料的相结构已经完全转化为三方相, 所以当 PNW 的含量为 2~3mol% 时, 材料结构处于三方相和四方相共存.

表 3 PNW 含量对 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷介电和压电性能的影响

Table 3 Dielectric and piezoelectric properties of PNW-PMS-PZT ceramics with different concentrations of PNW

Specimens	Content of PNW	ϵ_r	$\tan\delta/\%$	k_p	Q_m	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$
5#	0.01mol	1870	0.532	0.601	1303	350
2#	0.02mol	2138	0.584	0.613	1275	380
6#	0.03mol	1328	0.929	0.602	1258	371
7#	0.04mol	1314	0.830	0.586	1238	325

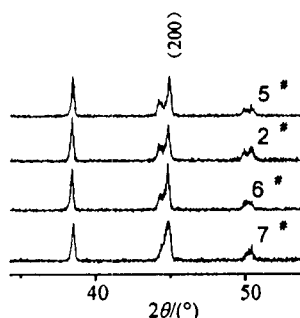


图 3 不同 PNW 含量的 PNW-PMS-PZT 陶瓷 $2\theta=45^\circ$ 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD peaks of $2\theta=45^\circ$ versus the concentration of PNW in PNW-PMS-PZT ceramics

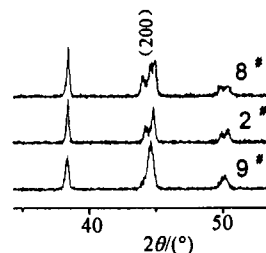


图 4 不同 Zr/Ti 的 PNW-PMS-PZT 陶瓷 $2\theta=45^\circ$ 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD peaks of $2\theta=45^\circ$ versus the variety of Zr/Ti in PNW-PMS-PZT ceramics

3.4 Zr/Ti 的变化对 PNW-PMS-PZT 陶瓷准同型相界的影响

从图 4 可以看出, 随着 Zr/Ti 的增大, 材料体系逐渐由四方相向三方相过渡, 当 Zr/Ti

表 4 Zr/Ti 变化对 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷介电和压电性能的影响

Table 4 Dielectric and piezoelectric properties of PNW-PMS-PZT ceramics with the variety of Zr/Ti

Specimens	Zr/Ti	ϵ_r	$\tan\delta/\%$	k_p	Q_m	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$
8#	48/52	2016	0.476	0.608	1235	365
2#	50/50	2138	0.584	0.613	1275	380
9#	52/48	1920	0.627	0.526	1538	324

为 52/48 时, 材料完全转化为三方相. 这是由于在室温下, 当 PNW-PMS-PZT 陶瓷向富锆侧移动时, c 轴缩短, $a=b$ 轴伸长, 故 $c/a < 1$, 使材料转化为三方相, 这也证明了 PbZrO_3 有稳定三方相弱化四方相的效果^[12]. 从表 4 可以看出, 当 Zr/Ti 为 50/50 时, 材料有最大的介电和压电性能, 当 Zr/Ti 偏离 50/50 时, 介电性能和压电性能显著降低, 这进一步证明 Zr/Ti 为 50/50 时, 材料的结构处于三方相和四方相共存. 并处于准同型相界附近.

4 结论

1. 采用传统电子陶瓷工艺制备了具有纯钙钛矿结构的 PNW-PMS-PZT 四元系压电陶瓷, 随着 PNW 的加入, PNW-PMS-PZT 压电陶瓷的烧结温度降低, 在 1150°C 获得致密烧结的陶瓷.

2. 随着 PMS、PNW 含量和 Zr/Ti 的增加, 材料体系逐渐由四方相向三方相过渡.

3. 获得了处于准同型相界附近的材料配方: PMS 的含量在 5~6mol%、PNW 的含量在 2~3mol%、PZT 的含量在 91~93mol%、Zr/Ti 的变化靠近 50/50.

参考文献

- [1] Richard E. EITEL, Cliven A. RANDALL, Thomas R. SHROUT, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41** (4): 2099-2104.
- [2] Hideki ISHII, Hajime NAGATA, Tadashi TAKENAKA. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40** (9): 5660-5663.
- [3] Masao KONDO, Mineharu TSUKADA, Kazuaki KURIHARA. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38** (9): 5539-5543.
- [4] 李振荣, 张良莹, 姚焱 (Li Zhen-Rong, *et al.*). 硅酸盐学报 (*Journal of the Chinese Ceramic Society*), 2000, **28** (3): 199-203.
- [5] 刘涛, 孙清池, 左孝杰. 硅酸盐通报, 2003, **2**: 30-33.
- [6] GAO Yongkang, CHEN Yun-Han, Dwight Viehland, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40** (2): 687-693.
- [7] 周桃生. 材料导报, 1994, **4**: 39-42.
- [8] Yoo J H, Lee Y W, Yoon K H, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40** (5): 3256-3259.
- [9] FENG XIA, XI YAO. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001, **36**: 247-253.
- [10] ZHU W Z, YAN M. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001, **20**: 1527-1529.
- [11] 贺连星, 李承恩 (HE Lian-Xing, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2000, **15** (2): 293-298.
- [12] 李标荣, 莫以豪, 王莅珍. 无机介电材料, 第 1 版. 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 6-7.

Piezoelectric Properties of Morphotropic Phase Boundary for PNW-PMS-PZT Piezoelectric Ceramics

PEI Zhi-Bin¹, DU Hong-Liang¹, JU Jun^{1,2}, WEI Xiao-Yong², QU Shao-Bo^{1,2}

(1. The College of Science, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China; 2. Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The piezoelectric ceramics (PNW-PMS-PZT) were prepared by traditional ceramics process. The phase structure of all ceramics samples was analyzed. Results show that the pure perovskite phase is in all ceramics specimens researched. The effect of the content of PMS, PNW and Zr/Ti ratio on the region of morphotropic phase boundary for PNW-PMS-PZT piezoelectric ceramics was studied. Results show that the phase structure of PNW-PMS-PZT piezoelectric ceramics changes from tetragonal to rhombohedral with the increase of the amount of PMS, PNW and the ratio of Zr/Ti in the system. The composition of PNW-PMS-PZT piezoelectric ceramics near the morphotropic phase boundary obtained is the content of PMS: 5~6mol%; the content of PNW: 2~3mol%; the content of PZT: 91~93mol%; the ratio of Zr/Ti: 50/50. At the same time, there is high piezoelectricity near the morphotropic phase boundary.

Key words PNW-PMS-PZT piezoelectric ceramics; morphotropic phase boundary; rhombohedral; tetragonal