文章编号:1004-2474(2017)05-0702-05

制备工艺对 PZT 陶瓷压电性能的影响

陈 森,李 坤,成炎炎,方必军

(常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘 要:分别采用两步预烧工艺和传统一次预烧工艺制备了 0.13Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3})O₃-0.01Pb(Zn_{1/3} Nb_{2/3})O₃-0.86Pb_{0.82}Ba_{0.08}Sr_{0.10} Ti_xZr_{1-x}O₃(0.48 $\leq x \leq 0.51$)陶瓷粉体,再通过传统固相烧结法将两种粉体制备成压电陶瓷。 研究了前驱体煅烧工艺和锆钛比对压电陶瓷性能的影响。结果表明,两种制备的压电陶瓷均为纯净的钙钛矿结构。两步预烧法可提高陶瓷的压电、机电性能,但介电性能降低。两步预烧法制备陶瓷的压电常数 d_{33} 最高可达884 pC/N,平面机电耦合系数 k_p 可达 66.4%,相对介电常数 ϵ_r 为 5 742。采用传统固相法制备陶瓷的 d_{33} 和 k_p 分别降低到 755 pC/N 和 56.1%, ϵ_r 则提高到 7 324。

关键词:锆钛比;两步预烧;压电性能;介电性能

中图分类号:TM282 文献标识码:A

Effect of Preparation Process on Piezoelectric Properties of PZT

CHEN Sen, LI Kun, CHENG Yanyan, FANG Bijun

(School of materials science and engineering, Changzhou university, Changzhou 213164, China)

Abstract: The 0.13Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.01Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.86Pb_{0.82}Ba_{0.08}Sr_{0.1}Ti_xZr_{1-x}O₃(0.48 $\leq x \leq 0.51$) ceramic powders were prepared by the two-step pre-calcination process and the conventional one-step pre-calcination process respectively. Then the piezoelectric ceramics were fabricated from these two kinds of powders by the conventional solid phase sintering processes. The effects of the precursor calcinations process and the Zr/Ti ratio on the piezoelectric ceramic properties were investigated. The results showed that both of the piezoelectric ceramics exhibited pure perovskite structure, the two-step calcination process could significantly improve the piezoelectric and electromechanical properties, while the dielectric properties are degraded. The piezoelectric constant d_{33} , electromechanical coefficient k_p , and the relative permittivity ϵ_r of ceramics prepared by the two-step calcinations process were found to be 884 pC/N, 66. 4%, 5 742, respectively. The piezoelectric constant d_{33} , electromechanical coefficient k_p and the relative permittivity ϵ_r of the ceramics prepared by the conventional solid state reaction method were found to be 755 pC/N and 56. 1% and 7 324, respectively.

Key words: Zr/Ti ratio; two-step pre-calculation; piezoelectric property; dielectric property

0 引言

从 1954 年 B. Jaffe 发现了 PbZrO₃-PbTiO₃ 二 元系压电陶瓷到如今的多元系压电陶瓷,压电陶瓷 以其优良的压电、机电性能,价格便宜及可塑性强等 优点在电子、信息、导航和生物学等领域有着广泛的 应用^[1-4]。但随着科技的不断发展,人们对压电陶瓷 的要求越来越高,因此,科研人员对此进行了不断探 索,其中主要包括改变压电陶瓷的配方以及改进陶 瓷的制备工艺,Nasar、吴东辉等^[5-6]分别利用部分草 酸盐固相法制备的前驱体,提高了反应活性,降低了 烧结温度。李建华、LiG等^[7-8]等各自利用共沉淀 法制备的前驱体粉体大小可以达到数十纳米,且成 本低。朱仁强等^[9]利用水热法可以实现对陶瓷粉体 的尺寸、形貌的控制。此外还有机械化学法^[10-11]和 溶胶-凝胶(Sol-Gel)法^[12-13]。但这些方法都需要额 外的设备或人员来支撑,因此本课题组想在传统固 相法的基础上,利用其现有的设备进行方法改进。

镍、锌元素化合物的烧结活性相对较差,而氧化

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51577015)

收稿日期:2016-10-14

作者简介:陈森(1993-),男,江苏常州人,硕士生,主要从事压电、铁电材料的制备及性能研究。通信作者:李坤(1962-),男,教授,博士。 E-mail:lk@cczu, edu, cn。

铅的熔点较低,在预烧时可以产生液相。因此,我们 拟将镍、锌元素的化合物与碱性较强的锶、钡的化合 物混合、预烧,再辅以氧化铅为助烧剂,从而促进离 子在高温条件下的扩散能力,有利于铌镍酸盐、锌锑 酸盐或铌锌酸盐的形成,达到提高陶瓷性能的目的。

1 实验

1.1 陶瓷样品的制备

以分析纯 Pb3O4、BaCO3、SrCO3、NiO、ZnO、 Sb₂O₃、Nb₂O₅、TiO₂、ZrO₂、WO₃为原料。两步预 烧法是指先将 NiO、ZnO、Sb₂O₃、Nb₂O₅ 与部分 Pb₃O₄、BaCO₃、SrCO₃进行混合,于1 200 ℃预烧 4 h,形成前驱体,经球磨烘干后再按化学式与剩余 的 Pb₃O₄、BaCO₃、SrCO₃、TiO₂、ZrO₂、WO₃ 进行混 合,并于 850 ℃二次预烧 4 h 得到烧结产物。传统 固相反应法则是将所有原料一次混合,850℃煅烧 4 h得到烧结产物。将两种烧结的产物以去离子水 为介质球磨4h后烘干。研细烘干后的浆料加入质 量分数为5%的聚乙烯醇溶液造粒,过140目标准 筛,制得流动性良好的均匀粉体。在 400 MPa 压力 下干压成Ø16 mm×1.2 mm 的生坯片。550 ℃保 温 2 h 以排除有机物,在 850 ℃预烧 1.5 h 后在 1 270~1 300 ℃下烧结 3 h,随炉冷却至室温,得到 陶瓷样品。

1.2 样品的性能及表征

分别采用日本 Rigaku 公司 D/max-2500/PC 型 X 线衍射仪(XRD)和日本 JEOL 公司 JSM-6510 型 扫描电子显微镜(SEM)分析样品的相结构变化和 微观形貌;采用英国 Oxford 仪器公司 20 X-Man^N 型 X 线能谱仪(EDS)分析样品微区元素分布;利用 中科院声学研究所 ZJ-6A 准静态 d₃₃ 测试仪测试样 品的 压 电 常 数 d_{33} ;利 用 美 国 Agilent 公 司 HP4294A 型精确阻抗分析仪测试样品的相对介电 常数 ϵ_r 、介电损耗 tan δ 和频谱;利用美国 Radiant 公司 Precision Premier LC 型铁电材料测试系统测 量样品的电滞回线。

1.3 烧结温度的确定

用两步预烧法制备了 0.13Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3})O₃-0.01Pb(Zn_{1/3} Nb_{2/3})O₃-0.86 Pb_{0.82} Ba_{0.08} Sr_{0.10} Ti_xZr_{1-x}O₃(x=0.50,摩尔分数)陶瓷的样品,分别 在1270℃、1280℃、1290℃和1300℃下保温 3h,进行烧结。得到的样品压电、机电性能如表 1

所示。	表中 k _p	为平面机电耦合系数。	
-----	-------------------	------------	--

表1 烧结温度对陶瓷电学性能的影响

烧结温度/℃	$d_{33}/({ m pC/N})$	$k_{ m p}/\%$	$\tan\delta/{}^{0}\!\!/_{0}$	εr	
1 260	828	62.8	3.7	4 972	
1 270	862	65.7	4.0	5 235	
1 280	884	66.4	4.3	5 429	
1 290	895	66.0	3.9	5 335	

由表1可知,烧结温度为1290℃时,样品的综 合性能最佳,所以选择1290℃为本次实验的烧结 温度。

2 实验结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1 为两种煅烧工艺制备的 0.13Pb(Ni_{1/3} $Nb_{2/3}$) O₃-0. 01Pb (Zn_{1/3} Nb_{2/3}) O₃-0. 86 Pb_{0.82} Ba_{0.08} $Sr_{0,10}Ti_{x}Zr_{1-x}O_{3}(x=0.43)$ 陶瓷样品的 XRD 图谱, 由图可知,两者都呈现纯净的 ABO。型钙钛矿结 构,其{111}、{200}、{210}、{211}面族的衍射峰呈现 一定程度的劈裂,表现出三方相与四方相融合的迹 象,呈赝立方相,样品组成可能在准同型相界附近。 整体看,两者的 XRD 图谱无峰型上的差别,从局部 放大图可看出,一次预烧的各衍射峰角度位于相对 高角度位置,通过软件计算其晶胞参数,其晶胞体积 为 0.067 01 nm³,四方相因子(c/a)为 0.999 2,两步 预烧样品晶胞体积为 0.066 93 nm³,四方相因子为 0.9994,说明两步预烧样品的晶胞更接近三方四方 共存。采用阿基米德法测得样品的体积密度,并计 算其致密度,发现一次预烧样品的密度为理论密度 的 95.1%,而两次烧结样品的密度为理论密度的 93.7%,这是因经两次煅烧,粉体的烧结活性下降, 从而降低了陶瓷的致密性。



2.2 显微结构分析

图 2、3 分别为两种方法制备的样品(x=0.43)的 EDS 和 SEM 照片。



一定的残留,个别晶界处还存在片状结构。两步预 烧样品的晶粒尺寸略小(约5μm),且晶粒大小相对 均匀,在晶界处也可以看到一定的残留和片状结构, 但数量上略少于一次预烧制备的样品。由图 3(b)、 (d)可看出,两者都同时存在沿晶断裂与穿晶断裂, 且穿晶断裂占绝大多数,说明晶粒间结合很牢固,有 利于提高压电陶瓷的机械性能,进而提高了压电、机 电性能。

2.3 电学性能

2.3.1 铁电性能

图 4 为两种工艺制备陶瓷样品在 1 kV/mm, 1 Hz下的电滞回线,由图可知,两者的矫顽场 E_c 均 较低,说明两者都较易完全极化,属于典型的"软性" 压电陶瓷,且拥有较高的剩余极化强度 P_r 。一次预 烧制备的样品具有更低的 $E_c(E_c \approx 4.2 \text{ kV/cm}),$ 说 明其较易极化,该陶瓷同时也具有较高的相对介电 常数。



图 4 两种制备方法样品在 1 kV/mm 和 1 Hz 下的电滞回线 2.3.2 压电、机电性能

图 5 为不同锆钛比(r(Zr)/r(Ti),摩尔比)下两种制备工艺制备的陶瓷样品的 d_{33} 和 k_p 。由图可知,随着 r(Zr)/r(Ti)的变化,两者的 d_{33} 均为先增大后减小,在r(Zr)/r(Ti) = 57/43 处达到最大值,两步预烧样品的 d_{33} 和 k_p 分别达到 884 pC/N 和 66.4%,一次预烧样品的 d_{33} 和 k_p 分别达到 884 pC/N 和 56.1%。结合图 1 可知,这是由于该处的样品配方组成位于准同型相界附近,其压电、机电性能达到最优。对比两种不同的煅烧工艺可看出,两步预烧制备的样品的压电性能明显高于一次预烧制备的样品,主要有以下几个原因:

1)两次预烧制备的样品的四方相因子更接近
 1,说明其三方相和四方相的差距很小,使陶瓷的极化状态不稳定,电畴在外加电场的作用下更易转向。

2) 两步预烧制备样品的晶粒大小更均匀,提高

图 3 两种方法制备陶瓷样品的 SEM 图谱

由图 2 可知,两者无明显区别,Ni、Zn 等元素都 较均匀地分布在样品中,未在某些区域集聚,说明各 元素均进入晶格中形成固溶体,这与图 1 中表现出 的纯钙钛矿结构一致。由图 3 可看出,两者均较致 密。一次预烧样品的晶粒尺寸约为 6 μm,且晶粒大 小相差较大,表明其晶粒生长不均匀。由图 3 还可 看到有晶粒呈现凹陷,说明在生长过程中较大的晶 粒未完全"吞噬"小的晶粒。此外,在晶界处可看到 了陶瓷的机械强度,从而提高了陶瓷的压电、机电性能。

3)两步预烧改善了 Ni、Zn 等元素的烧结活性, 更有利于铌镍酸盐、锌锑酸盐和铌锌酸盐的形成,陶 瓷组成更均匀,最终提高了陶瓷的压电性能。





2.3.3 介电性能

图 6 为不同 r(Zr)/r(Ti)下两种制备工艺制备 的陶瓷样品 ε_r 和 tan δ_o





由图 6 可知,随着锆钛比往富锆方向的迁移,样 品的 ε_r 先增大后减小,但与 d_{33} 、 k_p 相比,最大点的 位置发生了变化,这是因为随着 r(Zr)/r(Ti)的改 变,样品中四方相所占比重不断增加,而四方相因子 的增加会提高陶瓷的 ε_r ,同时晶粒尺寸的改变也会 影响陶瓷的介电性能。其中两步预烧法样品的 ε_r 最大值为 5 742,一次预烧制备样品的 ε_r 达到 7 324。对比两种制备工艺可以发现,一次预烧制备样 品的 ε_r 要高于两步预烧制备的样品,这是从以下几 个方面进行解释,即

 一次预烧制备样品的晶粒尺寸相对较大,其 致密度较高,从而使陶瓷内部的结合更紧密。

 2)一次预烧制备样品比两步预烧样品中的四 方相所占比高。 3)两次预烧的样品内,Ni²⁺⁽³⁺⁾与 Nb⁵⁺距离可 能更近,临近的离子形成了类似+4 价的存在方式, 而一次预烧的样品的 Ni、Nb 离子可能更弥散,空间 距离也会较大,在内部易形成电荷的不平衡或点位 的涨落,提高了样品电荷存储的能力。

从 tan δ 角度来看,与压电性能的变化情况相同,随着 r(Zr)/r(Ti)的改变,tan δ 先增大再减小, 一次预烧制备样品的 tan δ 较小。这是因为压电性能越高,电畴的转向就越容易,从而导致了内部摩擦的增加,进而提高了 tan δ ;另外一次预烧的样品晶粒大小差别较大,且内部的空位等缺陷可能较多,产生了"钉扎"效应,降低了样品的损耗。

3 结束语

通过研究前驱体煅烧工艺对陶瓷样品的结构和 电学性能的影响,结果表明,制备的样品为纯钙钛矿 结构,两步预烧制备的样品更接近于三方相与四方 相共存,明显提高了陶瓷样品的压电性能,与传统一 次预烧固相法相比,压电常数 d_{33} 从 755 pC/N 提高 到了 884 pC/N,平面机电耦合系数 k_p 也提高到了 66.4%,但相对介电常数 ϵ_r 则从 7 324 降低到了 5 742。由此可知,本文所制备的压电陶瓷适合制作 压电驱动器件。

参考文献:

- YOO S Y, HA J Y, YOON S J, et al. High-power properties of piezoelectric hard materials sintered at low temperature for multilayer ceramic actuators[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33 (10):1769-1778.
- [2] HWANG W, PARK H C. Finite element modeling of piezoelectric sensors and actuators [J]. Aiaa Journal, 2015,31(31):930-937.
- [3] SILLETO M N, YOON S J, ARAKAWA K. Piezoelectric cable macro-fiber composites for use in energy harvesting[J]. International Journal of Energy Research, 2015, 39(1):120-127.
- [4] YANG M, CHEUNG P Y, TZANG C H, et al. Piezoelectric ceramic sensor and sensor array for detection of molecular makers: US20100088039[P]. 2010.
- [5] NASAR, CERQUEIRA R S, LONGO M, et al. Analysis of Ca-PZT powder obtained by the Pechini and partial oxalate methods [J]. Ceramica, 2008, 54 (329): 38-42.
- [6] 吴东辉,施新宇,张海军. 草酸盐共沉淀法制备钛酸钡 粉体研究[J]. 压电与声光,2009,31(2):251-253. WU Donghui, SHI Xinyu, ZHANG Haijun. Study on

- [7] 李建华,孙清池,杨会平.共沉淀法制备 PZT 粉体及性能研究[J]. 压电与声光,2006,28(6):704-706.
 LI Jianhua, SUN Qingchi, YANG Huiping. Study on the properties of PZT ceramics synthesis by hydroxide coprecipitation method [J]. Piezoelectrics & Acoustoptics,2006, 28(6):704-706.
- [8] LI G, YANG T Q, WANG J F, et al. Preparation of PLZST antiferroelectric ceramics by hydroxide coprecipitation method [J]. Ceramics International, 2013, 39:S345-S348.
- [9] 朱仁强.水热法制备锆钛酸铅基压电陶瓷粉体的研究 [D].南京:南京航空航天大学,2011.

[10] KONG L B, ZHANG T S, MA J, et al. Progress in

(上接第 664 页)

3 结束语

本文采用磁致伸缩 FeCo 合金薄膜,设计研制 了基于磁致伸缩效应的新型 SAW 电流传感器,并 通过赫姆霍兹线圈实验分析了不同 FeCo 薄膜膜厚 及长宽比对传感器性能的影响,确定了优化的传感 器功能结构。在 FeCo 薄膜膜厚与长宽比分别为 500 nm 和 2:1时,传感器获得最佳灵敏度(为 12.375 kHz/A),同时也表现出较好的线性度特性。 实验结果表明,基于 SAW 与磁致伸缩效应相结合 的新型电流传感器具有较好的应用前景。

参考文献:

[1] 张华伟,孙越强.几种非侵入式电流测量技术[J].现代 电子技术,2005,28(21):80-83.

(上接第701页)

- [5] LIU Xinghui, OU Hai, CHEN Jun, et al. Highly photosensitive dual-gate a-Si: H tft and array for low-dose flat-panel X-Ray imaging [J]. Photonics Technology Letters, IEEE, 2016, 28(18): 1952-1955.
- [6] LIN C L, WU C E, CHEN P S, et al. Hydrogenated amorphous silicon thin-film transistor-based optical pixel sensor with high sensitivity under ambient illumination[J]. Electron Device Letters, IEEE, 2016, 37 (11): 1446-1449.
- [7] 邱毅娇,李伟,吴茂阳,等. RF-PECVD 法制备 a-Si_{1-x} C_x:H 薄膜的光学性能研究[J]. 电子器件,2011,34 (1):21-24.

ZHENG Yijiao, LI Wei, WU Maoyang, et al. Optical properties of a-Si_{1-x} C_x : H thin films deposited by RF-

synthesis of ferroelectric ceramic materials via highenergy mechanochemical technique [J]. Progress in Materials Science, 2008, 53(2):207-322.

- [11] BENDER M, DRUMM R, ADAM J, et al. Preparation of acoustic lenses by mechanochemical synthesis and electro-phoretic deposition of lead zirconium titanate (PZT) films[J]. Journal of Medical Genetics, 2011, 41 (9):626-626.
- [12] CERNEA M, POLI G, ALDICA G V, et al. Preparation and properties of nanocrystalline BNT-BT_x piezo-electric ceramics by Sol-Gel and spark plasma sintering
 [J]. Current Applied Physics, 2012, 12(4):1100-1105.
- [13] TAHAR R B H, TAHAR N B H, SALAH A B. Lowtemperature processing and characterization of singlephase PZT powders by Sol-Gel method[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(23):9801-9806.
- [2] REINDL L, SCHOLL G, OSTERTAG T, et al. Theory and application of passive SAW radio transponders as sensors[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 1998, 45 (5): 1281-1292.
- [3] REINDL L. Wireless passive SAW identification marks and sensors[J]. Smart Sensors and MEMS, 2004, 181: 155-202.
- [4] 穆丹宁,杨长林,魏晓伟,等.FeCo基合金软磁材料研 究进展[J].稀有金属材料与工程,2013,42(6): 1316-1341.
- [5] TOMAR M,GUPTA V,MANSINGH A. Temperature stability of *c*-axis oriented LiNbO₃/SiO₂/Si thin film layered structures[J]. J Phys D: Appl Phys, 2001, 34: 2267-2273
- [6] 洪贺. FeCo/PZT 层状磁电复合材料的制备与性能研 究[D]. 南京:南京航空航天大学,2013.

PECVD[J]. Chinese Journal of Electron Devices, 2011,34(1):21-24.

[8] 钟志亲,张国俊,王姝娅,等.非晶硅薄膜的LF-PECVD 制备及椭偏表征[J]. 半导体光电,2012,33(3): 385-389.

ZHONG Zhiqin, ZHANG Guojun, WANG Shuya, et al. Spectroscopic ellipsometry study on hydrogenated amorphous silicon thin films deposited by low frequency PECVD[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2012, 33 (3):385-389.

- [9] 郭春林.晶体硅太阳电池用硅片表面钝化的研究[D]. 杭州:浙江大学,2014.
- [10] 刘梅苍,周之斌,丁正明,等.光伏新材料 a-CN_x 薄膜的光电响应性质[J]. 半导体学报,2004,25(4): 400-403.