

Zn/Li 掺杂 PZT-PZN-PNN 压电陶瓷的研究

李俊慧^{1,2}, 李蕾蕾², 刘宇刚³, 张华伟³, 李占京³, 刘向春¹, 高峰²

(1. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,

材料学院, 陕西 西安 710072; 3. 西安飞行自动控制研究所 光学部, 陕西 西安 710065)

摘 要:采用传统固相合成法制备了 Zn/Li 掺杂的 $0.83\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $0.11\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.06\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT-PZN-PNN) 压电陶瓷, 研究了不同含量的 Zn/Li 添加量对陶瓷的相结构、显微组织和电性能的影响。结果表明, 随着 Zn/Li 掺杂量的增加, 相结构由三方相向四方相转变; 介电常数 ϵ_r 、压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 均先增大后减小, 而介电损耗 $\tan \delta$ 和机械品质因数 Q_m 呈先减小后增大的趋势; 当添加质量分数 $\omega(\text{Zn/Li})=1\%$ 时, 该压电陶瓷的综合性能最佳, 即 $d_{33}=513\text{ pC/N}$, $k_p=0.635$, $\epsilon_r=1\,694$, $\tan \delta=0.023\,5$ 。该材料有望用于制造低温共烧的叠层压电器件。

关键词:压电陶瓷; 低温烧结; $\text{ZnO}+\text{Li}_2\text{CO}_3$ 掺杂; 相结构; 压电性能

中图分类号: TM282; TQ174.6

文献标识码: A

Study on Zn/Li Co-doped PZT-PZN-PNN Piezoelectric Ceramics

LI Junhui^{1,2}, LI Leilei², LIU Yugang³, ZHANG Huawei³, LI Zhanjing³, LIU Xiangchun¹, GAO Feng²

(1. Dept. of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. State Key Lab. of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. Optics Department, Xi'an Flight Automatic Control Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The Zn/Li co-doped $0.83\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $0.11\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.06\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT-PZN-PNN) piezoelectric ceramics were prepared by the conventional solid state method. The influences of different content of Zn/Li addition on the phase structure, the microstructure, and electrical properties were investigated. The results showed that the phase structure was shifted from the rhombohedra to tetragonal with the increase of Zn/Li content. The dielectric constant ϵ_r , the piezoelectric coefficient d_{33} , and the electromechanical coupling coefficient k_p increased firstly and then decreased, while the dielectric loss $\tan \delta$ and mechanical quality factor Q_m showed the opposite trend. The optimal piezoelectric properties with d_{33} of 513 pC/N , k_p of 0.635 , ϵ_r of $1\,694$, and $\tan \delta$ of $0.023\,5$ were obtained when the Zn/Li content was $1\text{ wt}\%$. The ceramics are expected to be used in the fabrication of low temperature co-fired laminated piezoelectric devices.

Key words: piezoelectric ceramics; low-temperature sintering; ZnO and Li_2CO_3 doped; phase structure; piezoelectric property

0 引言

近年来,随着全球信息化的迅速发展,压电陶瓷作为一类新型的信息材料,在信息、激光、导航和生物、航空航天等高新技术领域得到广泛应用^[1-2],特别是用于制造叠层压电陶瓷驱动器。叠层压电陶瓷驱动器是由压电陶瓷材料采用流延成型和叠层烧结工艺技术制备出的新型压电陶瓷元器件,具有输出位

移量大,驱动电压小,换能效率高,微位移控制高精密等优点,因而被广泛应用于超精细加工、光学自适应精密控制及生物工程等领域。

当前,叠层压电陶瓷驱动器材料主要使用钙钛矿结构的锆钛酸铅($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, PZT)基压电陶瓷^[3-5]。而 PZT 基压电陶瓷在制备过程中由于烧结温度高($\geq 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$),易导致 PbO 挥发,从而使陶瓷

收稿日期:2016-12-28

基金项目:航空科学基金资助项目(20140853013);凝固技术国家重点实验室自主研究课题基金资助项目(137-QP-2015)

作者简介:李俊慧(1992-),女,湖北荆州人,硕士生,主要从事含铅压电陶瓷的制备及性能的研究。通信作者:高峰(1976-),男,陕西西安人,教授,博士生导师,主要从事电子功能陶瓷的制备及性能的研究。

成分偏离化学计量比,性能下降,且污染环境;其次,采用 PZT 制造的叠层器件需使用耐高温的贵金属(如 Pt、Pa、Au 等)作内电极,增加了大规模生产的成本。采用一定的技术手段降低烧结温度(小于 1 000 ℃),使陶瓷材料能与价格较低的 Ag 叠层共烧,这不仅能有效抑制 PbO 的挥发,还能防止金属内电极因高温氧化而失去导电性^[6]。因此,对 PZT 基压电陶瓷的低温烧结工艺研究具有重要意义。其中,对 PZT 基陶瓷进行低熔点氧化物掺杂是降低 PZT 陶瓷烧结温度的一个重要手段。

目前,降低 PZT 基陶瓷体系烧结温度的掺杂剂有 Li_2CO_3 、 CuO 、 Bi_2O_3 ^[7-9]等,而本课题组前期研究了 ZnO 、 Li_2O 共掺杂对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷的微观组织结构和压电性能,结果表明 Zn/Li 掺杂能在保持较高压电性能的同时,降低基体材料的烧结温度^[10]。Zn/Li 掺杂一方面可实现液相烧结,降低烧结温度,一方面能进入晶格,改变晶格参数,提高陶瓷的压电及介电性能。因此,本文在 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 基体中掺杂 ZnO / Li_2CO_3 (ZL),研究 ZL 掺杂量对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 压电陶瓷材料显微组织结构和电性能的影响规律,为制备高性能叠层压电陶瓷驱动器奠定基础。

1 实验

1.1 样品制备

实现低温烧结的关键在于选择合适的低熔点添加物与基体材料组成合理匹配^[11],本文基体材料组成为 $0.83\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $0.11\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.06\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT-PZN-PNN),添加质量分数 0.5%~2% 的 ZL,其中 $w(\text{ZnO}) : w(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 1 : 1$ 。首先以 PbO 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 为原料,按照化学计量比准确称量,在基体组成中分别按比例添加 $\text{ZnO}/\text{Li}_2\text{CO}_3$ 混合物,依次编号为 PZNNT-ZL₁、PZNNT-ZL₂、PZNNT-ZL₃ 和 PZNNT-ZL₄。将原料混合后,在乙醇介质中球磨 6 h,烘干后置于带盖的刚玉坩埚中,在 750 ℃煅烧 2 h,二次球磨 12 h,烘干后造粒,经过干压成型($\phi 100$ MPa)、排胶后制成($\phi 12$ mm $\times$ 1.5 mm 圆片状的素坯试样,然后于 900~1 000 ℃烧结 2 h 成瓷,烧成后的样品经打磨抛光后涂敷银电极,在 120 ℃硅油中以 3 kV/mm

极化 20 min,极化好的陶瓷片静置 24 h 后测量性能。

1.2 分析测试

采用荷兰 Philips 分析仪器公司的 X-Pert MPB PRO 衍射(XRD)仪分析物相组成及相结构;日本电子公司的 JEM5800 型扫描电子显微镜(SEM)观察微观组织结构;采用阿基米德排水法测试陶瓷的密度。采用 Agilent4980A 型 LCR 精密电桥测试介电常数 ϵ_r 及介电损耗 $\tan \delta$;采用中国科学院声学研究所 ZJ-2 型准静态 d_{33} 测量仪测压电应变常数 d_{33} ;采用 HP4294 精密阻抗分析仪测量材料的谐振频率和反谐振频率,然后计算出机电耦合系数 k_p 和机械品质因数 Q_m 。

2 结果与讨论

2.1 ZL 掺杂量对 PZNNT 陶瓷微观组织结构的影响

图 1 为不同温度下烧结后陶瓷的密度。由图可见,随着烧结温度的升高,陶瓷密度呈先增加后降低的趋势,当烧结温度为 920 ℃时,密度最大;在该温度下,随着 ZL 添加量的增加,陶瓷样品的密度先增大后减小;当 $w(\text{ZL}) = 1\%$ 时,密度达最大;继续增大 ZL 添加量,密度明显降低。

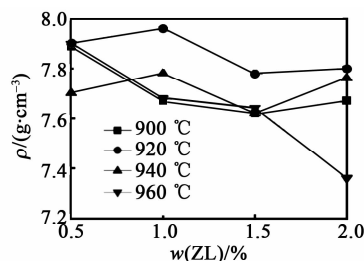


图 1 不同烧结温度下的 PZNNT-ZL 压电陶瓷的密度

图 2 为 920 ℃烧结后 PZNNT-ZL 压电陶瓷的 XRD 图。由图可看出,所有样品均完全反应,生成了单一的钙钛矿晶体结构,说明 ZL 已进入 PZNNT 晶格中并形成稳定的固溶体。PZNNT-ZL₂ 衍射峰强度较高,表明结晶较好。图 2(b)、(c)为 22°和 73°衍射峰的放大图。由图 2(b)、(c)可看出,当 $w(\text{ZL}) = 0.5\%$ 时,22°和 73°附近为单衍射峰,材料的相组成以三方相为主;当 $w(\text{ZL}) = 1\%$ 时,22°左右处为明显的(001)/(100)双衍射峰,73°左右出现(301)/(310)双峰,表明此时材料的相组成中四方相含量增加;当 $w(\text{ZL}) = 1\%$ 时,双峰有向单峰转变的趋势,此时以四方相为主。

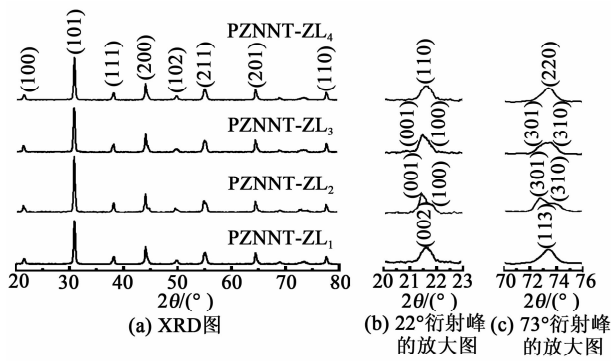


图 2 PZNNT-ZL 压电陶瓷的 XRD 图

根据容差因子计算式^[9,12]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

式中: r_A 为 ABO_3 型钙钛矿结构中 A 位离子的半径; r_B 为 B 位离子的半径; r_O 为氧离子的半径。

本文材料体系中, Li^+ 半径为 0.076 nm, Zn^{2+} 半径为 0.074 nm, A 位 Pb^{2+} 半径 0.149 nm, B 位 Ni^{2+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} 半径分别为 0.062 nm, 0.064 nm, 0.060 5 nm, 0.072 nm。根据式(1), Zn^{2+} 、 Li^+ 掺杂取代 B 位时的 t 比取代 A 位的 t 大, 且离子半径更接近钙钛矿型的 B 位阳离子半径, 因此, Zn^{2+} 、 Li^+ 掺杂更易占据钙钛矿晶格中的 B 位阳离子, 基于电价平衡原理, 取代 B 位阳离子导致产生更多的氧空位, 进而引起 PZNNT-ZL 陶瓷的晶体结构发生变化。

图 3 为 920 °C 烧结后不同 ZL 掺杂量的陶瓷样品断面的 SEM 照片。由图 3(a) 可见, 晶界明显, 但气孔较多, 这些气孔是应力集中的场所, 会影响材料的强度和电性能; 由图 3(b) 可见, PZNNT-ZL₂ 陶瓷烧结较致密, 晶粒明显大于 PZNNT-ZL₁ 陶瓷样品,

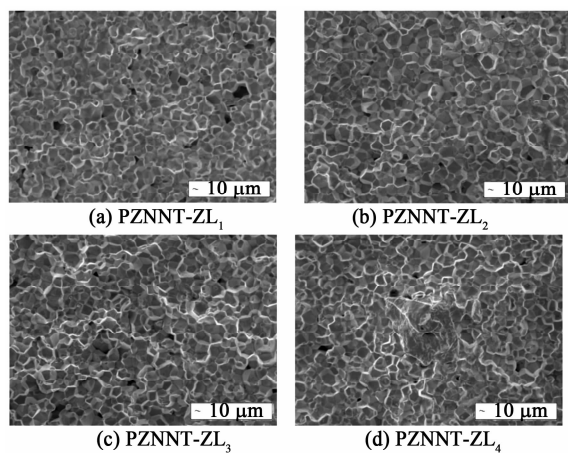


图 3 PZNNT-ZL 压电陶瓷断面的 SEM 照片

晶粒尺寸均匀, 晶界清晰, 表现出良好的微观形貌特征, 这是由于 ZL 形成了低温液相, 降低了烧结温度, 且 ZL 取代了 B 位阳离子产生氧空位, 使晶格发生畸变, 降低原子间结合能, 促进了晶粒的生长, 且对 PZNNT-ZL₂ 中不同形貌的晶粒进行 X 线能谱 (EDS) 分析, 如表 1 所示。由表可看出, 在 PZNNT-ZL₂ 晶格中, Zn^{2+} 的含量明显大于晶界, 说明此时掺杂物进入晶格中完全固溶; 随着 ZL 掺杂量的增加, 陶瓷样品中晶界逐渐模糊。

表 1 PZNNT-ZL₂ 陶瓷晶粒的 EDS 分析

元素	原子分数/%	
	晶格	晶界
Ti	12.72	12.54
Zn	2.13	1.09
Ni	5.78	6.33
Zr	22.17	22.74
Nb	32.16	31.43
Pb	25.04	25.87

2.2 ZL 掺杂量对 PZNNT 陶瓷电性能的影响

图 4 为 920 °C 烧结陶瓷样品极化前、后的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 。由图可见, 随着 ZL 掺杂量的增加, 极化前、后的 ϵ_r 均呈先增大后减小的趋势。当 $w(ZL)=1\%$ 时, $\epsilon_r=1\,694$, 且此时极化后的数值大于极化前, 这是由于 PZNNT-ZL 陶瓷晶体结构由四方相转变为三方相, 此处为两相共存区, 且以三方相为主, 两相共存区有 14 个可能极化的方向^[13-14], 有利于电畴的取向, 因而极化强度和 ϵ_r 较高。此外, 极化后的 $\tan \delta$ 均大于极化前的值, 且随着 ZL 掺杂量的增加, 呈先减小后增大的趋势, 当 $w(ZL)=1\%$ 时, $\tan \delta$ 最小。

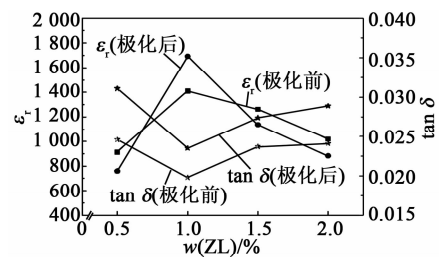


图 4 PZNNT-ZL 压电陶瓷极化前、后的介电性能

图 5 为 920 °C 烧结下不同 ZL 掺杂量陶瓷样品的压电性能。由图可看出, 组分中 ZL 含量对其压电性能影响显著。随着 ZL 含量的增加, 在 $w(ZL)=1\%$ 时, d_{33} 和 k_p 先增大后减少, 最大 $d_{33}=513$ pC/N, $k_p=0.635$ 。此处出现两相共存区, 且以三方相为主, 可能极化的方向增加, 电畴更易偏转,

极化较充分^[15]。而 Q_m 呈先减小后增大的趋势, Q_m 下降是由于掺杂后发生畸变, 局部应力阻碍了粒子振动。

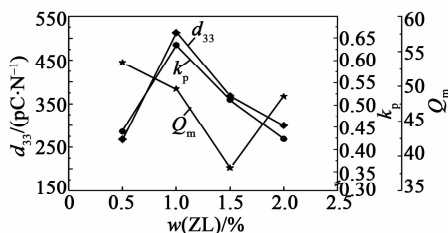


图5 PZNNT-ZL 压电陶瓷的压电性能

图6为PZNNT-ZL陶瓷的电滞回线。由图可见,随着ZL掺杂量的增加,PZNNT-ZL陶瓷的剩余极化强度 P_r 先增加后降低,当 $w(ZL) < 1\%$ 时, P_r 从未添加时的 $31.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加到 $w(ZL) = 1\%$ 时的 $36.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,之后随着ZL含量的进一步增加而下降。由图2可知,在 $w(ZL) = 1\% \sim 1.5\%$ 时,陶瓷材料处于三方相与四方相共存区域,共有14个可能极化的方向,这些自发极化矢量均可在宏观极化时有机会启动参与到畴壁的转向过程中来,因此,材料表现出相对较高的极化率和 P_r 。当 $w(ZL) > 1.5\%$ 时,材料离开两相共存区,转变为单一三方相时,由于可启动的自发极化数量的减少,导致 P_r 下降^[16-17]。由图2还可看出,随着陶瓷的平均晶粒尺寸减小,小晶粒中因为晶界对畴壁运动的阻碍作用较大,不利于畴壁的运动。当 $w(ZL) = 1\%$ 时,陶瓷的铁电性表现很好。研究表明,密度越大、微观组织结构缺陷越少,其性能越佳,说明通过ZL掺杂改性改善陶瓷结构,可进一步优化性能。

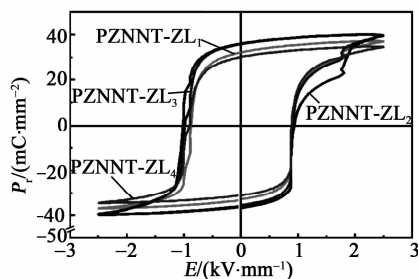


图6 920 °C 烧结温度下各组分的电滞回线

3 结论

1) 适当加入Zn/Li能将 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷的烧结温度从1000 °C降低至920 °C,陶瓷样品为纯钙钛矿相,在掺杂Zn/Li质量分数为1%~1.5%时,陶瓷材料为三方相与四方相共存。

2) 随着ZL掺杂量的增加,介电常数 ϵ_r 、压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 均先增大后减小,而介电损耗 $\tan \delta$ 和机械品质因数 Q_m 呈先减小后增大的趋势。

3) 本文实验条件下,当 $w(ZL) = 1\%$ 时,PZNNT-ZL压电陶瓷具有最佳综合性能: $d_{33} = 513 \text{ pC}/\text{N}$, $k_p = 0.635$, $\epsilon_r = 1694$, $\tan \delta = 0.0235$,有望用于叠层压电陶瓷驱动器。

参考文献:

- [1] 晁波. BMT-PT基高温压电陶瓷的制备及其性能研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2014.
- [2] 谢雪珂. 助烧剂对 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ 陶瓷材料烧结温度和电学性能的影响[D]. 西安: 陕西师范大学, 2016.
- [3] BELL A J, STEVENSON T. Piezoelectric materials for high temperature transducers and actuators[J]. Mater Electron, 2015, 26(8): 9256-9267.
- [4] 李灵芝, 肖定全, 朱建国. 从PZT体系看无铅压电陶瓷的可能应用[J]. 压电与声光, 2004, 26(6): 467-472. LI Lingzhi, XIAO Dingquan, ZHU Jianguo. Possible applications of lead-free piezoelectric ceramics from viewpoint of PZT systems[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2004, 26(6): 467-472.
- [5] PARK S E, SHROUT T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals[J]. Appl Phys, 1997, 82(4): 1804.
- [6] CHEE K, IVAN T, MEYSAM S, et al. PNN-PZN-PMN-PZ-PT multilayer piezoelectric ceramic with low sintering temperature[J]. Appl Ceram Technol, 2016, 3(5): 889-895.
- [7] CHAO Xiaolian, YANG Lili, PAN Hong, et al. Fabrication, temperature stability and characteristics of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics bimorph[J]. Ceramics International, 2012, 38(4): 3377-3382.
- [8] YOO J, LEE C, JEONG Y, et al. Microstructural and piezoelectric properties of low temperature sintering PMN-PZT ceramics with the amount of Li_2CO_3 addition[J]. Mater Chem Phys, 2015, 90: 386-390.
- [9] YUDONG H, MANKANG Z, WANG H, et al. Effects of CuO addition on the structure and electrical properties of low temperature sintered $\text{Pb}((\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{0.80})\text{O}_3$ ceramics[J]. Mater Sci Eng B, 2004, 110: 27-31.
- [10] GAO Feng, HONG Rongzi, LIU Jiayi, et al. Effects of ZnO/Li₂O codoping on microstructure and piezoelectric properties of low-temperature sintered PMN-PNN-PZT ceramics[J]. Ceram Int, 2009, 35: 1863-1869.

(下转第898页)