文章编号:1004-2474(2017)06-0928-03

PSN-PNN-PZT 系压电陶瓷的制备及其性能研究

彭泽辉1,张 静2,郑德一1,周 涛1,杨 柳1

(1. 贵州大学 材料与冶金学院,贵州 贵阳 550025;2. 贵州振华新云电子元器件有限公司,贵州 贵阳 550018)

摘 要:在1280℃下,采用传统固相反应法制备出 Pb(Sn_{0.5} Nb_{0.5})O₃-Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3})O₃-Pb[Zr_x Ti_(1-x)]O₃ (PSN-PNN-PZT,质量分数 x=0.42, 0.43, 0.44, 0.45)压电陶瓷。研究了不同的 x 对 PSN-PNN-PZT 压电陶瓷的 相结构、显微组织形貌及电学性能的影响。结果表明,当 x=0.43 时,样品为单一的钙钛矿结构,存在准同型相界, 并且晶粒饱满,晶界清晰,颗粒大小均匀,综合电学性能达到最优,压电常数 $d_{33} = 625$ pC/N,介电常数 $\varepsilon_r = 3005$, 介电损耗tan $\delta = 1.75\%$,电容 $C_p = 1280$ nF。

关键词:压电陶瓷;固相反应;电学性能;显微形貌;相结构 中图分类号:TN384 文献标识码:A

Preparation and Properties of PSN-PNN-PZT Quaternary Piezoelectric Ceramics

PENG Zehui¹, ZHANG Jing², ZHENG Deyi¹, ZHOU Tao¹, YANG Liu¹

(1. Collage of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Xinyun Electronic Component Co., Ltd. of Zhenhua, Guiyang 550018, China)

Abstract: In this paper, Pb (Sn_{0.5} Nb_{0.5}) O₃-Pb (Ni_{1/3} Nb_{2/3}) O₃-Pb [Zr_x Ti_(1-x)] O₃ (PSN-PNN-PZT, x = 0.42, 0.43, 0.44, 0.45) piezoelectric ceramics were prepared by the conventional solid phase reaction method. The effects of different content of x on the phase structure, microstructure morphology, and the electrical properties of PSN-PNN-PZT piezoelectric ceramics are investigated. The results show that when x=0.43, the sample is single perovskite structure and possesses a quasi phase boundary, the grain is full, the interface of crystal grains is clear and the particle size is uniform. The ceramic exhibits the optimum properties with the piezoelectric constant of $d_{33}=625$ pC/N, dielectric constant of $\epsilon_r=3$ 005, dielectric constant of tan $\delta=1.75\%$, capacitance of $C_p=1$ 280 nF.

Key words: piezoelectric ceramics; solid phase reaction; electrical properties; microstructure morphology; phase structure

0 引言

错钛酸铅基压电陶瓷(PZT)因其优良的电学性 能,较高的居里温度(T_c),机械品质因数(Q_m)高及 价格低,已被广泛应用于压电换能器及传感器等电 子元器件中^[1-3],但其介电常数(ε_r)和机电耦合系数 (k_t)较低,需进一步提升。而 Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3})O₃ (PNN)系压电陶瓷具有较高的 ε_r 及较低的 T_c ($T_c \approx -120$ °C),因此,限制了 PNN 系压电陶瓷的 使用范围^[4]。然而,大功率的压电陶瓷必须具有优 良的电学性能,较高的 T_c 和 ε_r ,才能符合工业发展 的需要^[5]。

目前,对于三元系和四元系压电陶瓷的研究较 多,也趋于成熟,但仍未发现完全满足应用要求的压 电陶瓷^[6]。从压电陶瓷的发展历程得到启发,同时, 又因为 Pb(Sn_{1/2} Nb_{1/2})O₃(PSN)系、PNN 系、PZT 系都属于钙钛矿结构^[7],可直接形成固溶体 Pb (Sn_{1/2} Nb_{1/2})O₃-Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3})O₃-Pb[Zr_x Ti_(1-x)] O₃(PSN-PNN-PZT,质量分数 x = 0.42, 0.43,0.44,0.45),具有较高的研究和应用价值。本文研 究了改变四元系 PSN-PNN-PZT 压电陶瓷中 Zr 和 Ti 的含量对压电陶瓷性能的影响,并对实验结果进 行对比分析。

1 实验

本实验选择的配方为 PSN-PNN-PZT (*x* = 0.42,0.43,0.44,0.45)。选用 BS210S 型号的电子 天平,按照一定的化学计量配比进行称量。采用原

收稿日期:2016-12-29

基金项目:贵州省科技厅工业攻关基金资助项目(黔科合 GY 字〔2013〕3027)

作者简介:彭泽辉(1993-),男,黑龙江人,硕士生,主要从事功能材料与智能材料的研究。E-mail:pengzehui93@163.com。通信作者:郑德一 (1981-),男,辽宁丹东人,副教授,硕士生导师,主要从事功能材料与智能材料的研究。E-mail: zhengdeyi@hotmail.com。

料为化学纯 Pb₃O₄、ZrO₂、TiO₂、Nb₂O₅、SnO₂、 Ni₂O₃,其中,Pb₃O₄的质量过量 1%,用来弥补在烧 结过程中 Pb 的挥发^[8]。将称量好的粉末放入球磨 机中球磨 12 h,转速为 300 r/s。粉料在800 ℃下预 烧4 h后,在 10 MPa 压力下干压成型,烧结温度为 1 280 ℃,保温 2 h 后经抛光打磨成直径为 \emptyset 12 mm、厚1.2 mm的圆片,对样品进行刷银和烧 银,在 70 ℃硅油中加电压 2.3 kV/mm,极化 20 min 后在酒精中进行清洗,放置 12 h 后进行电学性能的 测试。

用 pert-PRO 型 X 线衍射(XRD)仪对样品的物 相组成进行分析。用 SUPRA40 型高分辨热场发射 扫描电子显微镜(SEM)观察陶瓷样品断面的微观 形貌和组织结构。用 ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 测试仪 测量陶瓷样品的压电常数 d_{33} 。用 TH2618B 型电 容测试仪测试样品在室温下的介电损耗 tan δ 和电 容 C_{p} 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 x 不同、1 280 ℃烧结后 PSN-PNN-PZT 压电陶瓷的 XRD 图。由图可看出,所有压电陶瓷 的主相均为钙钛矿相,无任何的焦绿石相出现^[9]。 当 x=0.43 时,峰形最尖锐,说明结晶性良好。当 x=0.42时,存在着四方相的 2 个衍射峰,晶体的结 构为四方相。随着 x 的增长,(002)和(200)的强度 会逐渐减弱,最后,只存在单峰(200)。这种相结构 的转变是由于复合的钙钛矿化合 PSN、PNN、PZT 都是立方相结构,且 PZT 的晶胞体积较大,PZT 含 量的改变使陶瓷样品发生晶格畸变,从而发生相结 构改变。由图还可看出,当 x=0.43 时,表征的四 方相的(002)和表征三方相的(200)衍射峰共同存 在,且强度娇弱的(002)衍射峰则近乎消失,说明此 时的陶瓷样品的相结构处于两相共存区,即准同型 相界^[10-11]。



图 1 1 280 ℃烧结的 PSN-PNN-PZT 陶瓷样品的衍射谱

2.2 SEM 分析

图 2 为 x 不同、1 280℃烧结后 PSN-PNN-PZT 压电陶瓷断面形貌图。由图可看出,陶瓷的断裂均 为沿晶断裂,气孔的数量少,晶粒饱满,晶界清晰,说 明陶瓷片的瓷性较好。随着 $Pb[Zr_xTi_{(1-x)}]O_3$ 含量 的变化,晶粒的大小无明显变化,说明随着 Zr 的增 加,并不会明显改变晶粒的大小。由图 2(a)可看 出,陶瓷的晶粒大小不均匀,随着 x 的增加,晶粒尺 寸逐渐分布均匀,说明 x 的增加,使得晶粒的生长 速度趋于一致,得到了颗粒大小均匀的陶瓷。由图 2(b)可看出,晶粒大小较均匀且晶粒饱满;由图 2(c)、(d)可看出,晶粒大小无明显变化,说明当 x 增 加到一定值时,不会再继续促进晶粒的生长,反而抑 制晶粒的长大。细小晶粒的比表面积较大,位错多, 因而阻碍了电畴的偏转,使极化难度加大,从而降低 了压电陶瓷的电学性能,因此,x=0.43时,压电陶 瓷的电学性能最优。





2.3 电学性能分析

图 3 为 PSN-PNN-PZT 压电陶瓷的电学性能 图。由图3(a)可看出,随着 x 的增加, C_p 和 d_{33} 均呈 现先增大后减小的趋势。由图 3(b)可看出,随着 x的增加,tan δ 逐渐增加, ε_r 先增加后减小。当 x=0.43 时,陶瓷样品获得最佳的综合电学性能, $d_{33} =$ 625 pC/N, $\varepsilon_r = 3$ 005, tan $\delta = 1$. 75%, $C_p =$ 1 280 nF。陶瓷的微观结构影响着陶瓷的宏观电学 性能。由图 1、2 可知,当x=0.43 时,样品中存在四 方相与三方相共存的准同型相界以及样品为钙钛矿 相,晶粒饱满,大小均匀,一致性好,因此综合电学性 能最优。随着 x 的增加,tan δ 一直呈现增加的趋 势,这是由于大量的 ZrO₂ 的加入,导致氧空位增加,晶格畸变程度加大,电畴偏转难度加大,因此 tan ∂增加。



图 3 PSN-PNN-PZT 的电学性能

3 结论

采用传统固相烧结法制备 PSN-PNN-PZT(质 量分数 x=0.42、0.43、0.44、0.45)压电陶瓷。当烧 结温度为 1 280 °C,保温 2 h,且 x=0.43 时压电材 料综合性能最佳。可得结论:

1) 当 PSN-PNN-PZT(0.42 $\leqslant x \leqslant$ 0.45) 压电陶 瓷对 x 进行适量改变时,所形成的均为单一的钙钛 矿结构(ABO_3)。

2) 当 *x*=0.43 时,陶瓷中存在三方相与四方相 共存的准同型相界且 MPB 结构最优。

3) 当 x = 0.43 时,晶粒大小较均匀且晶粒饱 满,晶界清晰, $d_{33} = 625$ pC/N, $\epsilon_r = 3.005$, tan $\delta =$ 1.75%, $C_p = 1.280$ nF,压电性能和介电性能达到 最优。

参考文献:

- [1] 曲远方.功能陶瓷材料[M].北京:化学工业出版社, 2009:445-466.
- [2] 李瑛娟,陈清明.过量 Pb 对 PZT 压电陶瓷微观结构和 介电性能的影响[J]. 热加工工艺,2012,41(20): 16-19.
 LI Yingjuan, CHEN Qingming. Effect of excess

amounts of Pb on microstructure and dielectric[J]. Hot Working Technology,2012,41(20):16-19.

[3] 彭贵贵,郑德一,胡顺敏.不同纯度 Ni₂O₃ 对 PNN-PZT 压电陶瓷制备的影响[J]. 压电与声光,2016,38 (4):663-666.

PENG Guigui, ZHENG Deyi, HU Shunmin. The influence of $Ni_2 O_3$ with different purity on the preparation of PNN-PZT piezoelectric ceramics material[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2016, 38(4):663-666.

[4] 冯小东,蹇胜勇,刘相果. A 位取代对 PZN-PNN-PZT 压电陶瓷性能的影响[J]. 压电与声光,2014,36(1): 100-102.

FENG Xiaodong, JIAN Shengyong, LIU Xiangguo. Effect of a substitution on the properties of PZN-PNN-PZT piezoelectric ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2014, 36(1):100-102.

[5] 李婷.令人关注的工业电子陶瓷材料及其应用[J].陶瓷,2016(1):20-26.
 LI Ting. Industrial electronic ceramic material and its

application[J]. Ceramics, 2016(1):20-26.

- [6] 赵莎莎,孙清池,吴浩. PSN-PZN-PZT四元系压电陶 瓷的研究[J]. 无机材料学报,2006,21(2):375-380.
 ZHAO Shasha,SUN Qingchi,WU Hao. Study on the porperties of PSN-PZN-PZT quaternary piezoelectric ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials,2006,21 (2):375-380.
- [7] 陆翠敏,孙清池,徐明霞,等. PSN-PZN-PMS-PZT 五 元系压电陶瓷性能的研究[J]. 压电与声光,2005,27 (5):510-513.

LU Cuimin, SUN Qingchi, XU Mingxia, et al. Study on Properties of PSN-PZN-PMS-PZT piezoelectric ceramics [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2005, 27(5): 510-513.

- [8] 彭贵贵,郑德一,胡顺敏,等. Co₂O₃ 掺杂对 Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3})(Zr,Ti)O₃ 压电陶瓷电学性能及介电弛豫的影响[J]. 硅酸盐学报,2016,44(3):380-386.
 PENG Guigui, ZHENG Deyi, HU Shunmin, et al. Effect of Co₂O₃ doping on electrical properties and dielectric relaxation of Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3})(Zr,Ti)O₃ piezoelectric ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2016,44(3):380-386.
- [9] 刘向春,高峰,邓军平,等. ABO3 型钛铁矿结构化合物 的容差因子[J]. 无机材料学报,2008,23(5):881-885. LIU Xiangchun,GAO Feng,DENG Junping,et al. Tolerance factor of ABO3 type ilmenite compound [J]. Journal of Inorganic Materials,2008,23(5):881-885.
- [10] 屈绍波,姚熹,杜红亮,等. 铁掺杂对 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷结构和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工 程,2005(增刊2):720-723.
 QU Shaobo, YAO Xi, DU Hongliang, et al. Effect of iron doping on the structure and properties of PNW-PMS-PZT piezoelectric ceramics[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2005(Suppl. 2):720-723.
- [11] 陈焱,张孝文. PMN-PZN-PT 铁电陶瓷的准同型相界 及电学性能[J]. 稀有金属材料与工程,2009,38(增刊 2):294-297.

CHEN Yan, ZHANG Xiaowen. Morphotropic phase boundary and electrical properties of PMN-PZN-PT ferroelectric ceramics [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(Suppl. 2):294-297.