文章编号:1004-2474(2017)06-0931-04

Zr/Ti 比及 Sr 掺杂对 PNN-PSN-PMN-PZT 压电 陶瓷性能的影响

张元松1,王五松1,2,褚 涛1,陈 炳1,戴昭波3

(1. 中国振华(集团)新云电子元器件有限责任公司,贵州贵阳 550018;2. 贵州航天计量测试技术研究所,

贵州 贵阳 550009;3.贵州振华红云电子有限公司,贵州 贵阳 550018)

摘 要:采用固相烧结法制备了五元系 PNN-PSN-PMN-PZT 压电陶瓷,通过 X 线衍射(XRD)研究了组分不同 Zr/Ti 比的相结构,并研究不同 Zr/Ti 比和 Sr 掺杂量对组分介电、压电性能的影响。研究表明,组分的相结构均为 单一的钙钛矿结构;随着 Zr/Ti 比的增加,组分的相结构由三方相向四方相转变,且组分的准同型相界位于 r(Zr)/r(Ti)=0.98 附近;在 r(Zr)/r(Ti)=0.98 的组分中掺杂 Sr 发现,随着 Sr 含量的逐渐增加,压电陶瓷的介电和压电性能先增加后减小,当 x(Sr)=4.0%时,介电和压电性能出现极大值,即介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=3578$,压电常数 $d_{33}=652$ pC/N,机电耦合系数 $k_p=0.81$,品质因数 $Q_m=65$,介电损耗 tan $\delta=1.72\%$,居里温度 $T_c=191$ °C,且具有典型 的介电弛豫特性。

Effect of Zr/Ti Ratio and Sr Doping on the Electric Properties of PNN-PSN-PMN-PZT Piezoelectric Ceramics

ZHANG Yuansong¹, WANG Wusong^{1,2}, CHU Tao¹, CHEN Bing¹, DAI Zhaobo³

(1. China Zhenhua (Group) Xinyun Electronic Comp. & Dev. Co. Ltd, Guiyang 550018, China;

2. Guizhou Aerospace Institute of Measuring and Testing Technology, Guiyang 550009, China;

3. Guizhou Zhenhua Hongyun Electronics CO., LTD, Guiyang 550018, China)

Abstract: The quirnary PNN-PSN-PMN-PZT piezoelectric ceramics were synthesized by the traditional solidstate process. The phase structures of these ceramics with different Zr/Ti ratio were characterized by XRD. And the effect of Zr/Ti ratio and Sr doping on the dielectric and piezoelectric properties of PNN-PSN-PMN-PZT ceramics were investigated in detail. The results indicated that the phase structure of the components was a single perovskite structure. The structure gradually transformed from the rhombohedral phase to the tetragonal phase with the Zr/Ti ratio increasing and the morphotropic phase boundary (MPB) was located at around 0. 98 of Zr/Ti ratio. With the content of Sr increasing, the dielectric and piezoelectric properties of MPB compositions with Zr/Ti ratio of 0. 98 increased firstly and then decreased. The specimen with 4.0% mol of Sr doping showed thetypical dielectric relaxation characteristic, andthe optimal dielectric and piezoelectric properties with the dielectric constant $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ of 3 578, the piezoelectric constant d_{33} of 652 pC/N, the electromechanical coupling factor k_p of 0.81, the mechanical quality factor Q_m of 65, the loss tangent tan δ of 1.72%, the Curie temperature T_c of 191 °C.

Key words:quirnary piezoelectric ceramic;Zr/Ti ratio;Sr doping; dielectric properties; piezoelectric properties; dielectric relaxation characteristic

0 引言

PbZrO₃(PZ)和 PbTiO₃(PT)合成钙钛矿结构 的锆钛酸铅(PbZr_xTi_{1-x}O₃,PZT)压电陶瓷经过几 十年的研究已广泛应用于电子、雷达、微位移控制、 航天技术及计算机等高技术领域中;因其在准同型 相界(MPB)附近有着优异的压电和介电性能而被 广泛应用于制造蜂鸣器、执行器、滤波器、传感器及 电容器等^[1-5]。随着压电陶瓷研究的深入,以 PZT

收稿日期:2017-03-04

基金项目:贵州省科技计划基金资助项目(Z[2014]4001)

作者简介:张元松(1985-),男,贵州遵义人,工程师,硕士,主要从事压电陶瓷与器件的研究。

为基础结合掺杂理论,逐渐由二元系发展到三元系 PMN-PZT、PNN-PZT、PZN-PZT、PNN-PNZT^[6]、 SFN-PZT^[7]和四元系 PMN-PNN-PZT、PZN-PNN-PZT、PNN-PFN-PZT^[8],甚至五元系 PZN-PSN-PMS-PZT^[9]、PSN-PMN-PNN-PSZT^[10]等。五元系 压电陶瓷能够弥补低元系压电陶瓷性能单一的缺 陷,具有较宽的压电性能调节范围,能够获得高介电 低损耗的陶瓷,介电常数随温度变化较小,易烧结, 但对于五元系 PNN-PSN-PMN-PZT 的研究报道还 较少。

本文采用固相烧结法制备了五元系 PNN-PSN-PMN-PZT 压电陶瓷材料,并研究了 Zr/Ti 比及 Sr 掺杂量对组份的介电性能、压电性能以及居里温度 的影响,其高介电、高压电、低损耗的优异性能可用 于蜂鸣器、执行器等压电器件。

1 实验

本文实验分两步进行。

1) Zr/Ti 比的研究

组成为 0.87Pb (Zr_xTi_y) O₃-0.09Pb ($Ni_{1/3}$ Nb_{2/3}) O₃-0.01Pb ($Sb_{1/3}$ Nb_{2/3}) O₃-0.03Pb ($Mg_{1/3}$ Nb_{2/3}) O₃,其中 r(Zr)/r(Ti) = x/y = 0.94, 0.96,0.98,1.0,1.02。

2) Sr 掺杂量的研究

在确定 Zr/Ti 比后, 掺入不同量的 Sr 进行研究, 其组分为:

0.87Pb($Zr_x Ti_y$) O₃-0.09Pb($Ni_{1/3} Nb_{2/3}$) O₃-0. 01Pb($Sb_{1/3} Nb_{2/3}$) O₃-0.03Pb($Mg_{1/3} Nb_{2/3}$) O₃+zSr-CO₃,摩尔分数 z = 2.0%, 3.0%, 4.0%, 6.0%, 8.0%。

以上两步均采用固相烧结法制备实验样品。选 用分析纯四氧化三铅(Pb₃O₄, \geq 99.0%)、二氧化锆 (ZrO₂, \geq 99.5%)、二氧化钛(TiO₂, \geq 99.0%)、五 氧化二铌(Ni₂O₅, \geq 99.9%)、三氧化二镍(Ni₂O₃, \geq 99.5%)、三氧化二锑(Sb₂O₃, \geq 99.85%)、氧化 镁(MgO, \geq 99.9%)和碳酸锶(SrCO₃, \geq 97.0%)粉 体作为原料,按照化学计量配比称量配料,加入固定 配比的球磨介质和去离子水,在行星式球磨机中进 行球磨,球磨8h干燥处理后,粉料在1080℃预烧 3h。预烧后破碎过筛,按球磨配比进行二次球磨 8h干燥处理后,加入质量分数5%的PVA造粒,过 80目筛后,在10 MPa压力下压制成Ø12 mm× 1.0 mm的干压片。干压片置于密闭的坩埚中并在 1260℃下烧结2h。烧结后的样品经打磨后刷银、 750℃烘银,在75℃的硅油内,按2.5 kV/mm极化 30 min,静置 24 h 后进行压电性能测试。

实验采用 X 线衍射(XRD) 仪分析样品的相结 构,用介电常数-温度($\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0}$ -T)曲线法测试居里温 度 $T_{\rm C}$,用 TH2618B 型电容测试仪测量样品的电容 C和介电损耗 tan δ ,用 ZJ-3AN 型准静态 d₃₃测量仪 测试样品的压电常数 d_{33} ,用 HP4294A 型精密阻抗 仪测试谐振频率 $f_{\rm s}$ 、反谐振频率 $f_{\rm p}$ 和阻抗 $|Z_{\rm m}|$ 。 相对介电常数($\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0}$)、机电耦合系数 $k_{\rm p}$ 和品质因 数 $Q_{\rm m}^{[11]}$ 分别为

$$\mathbf{\varepsilon}_{33}^{T}/\mathbf{\varepsilon}_{0} = \frac{144 \times C \times T}{\Phi^{2}} \tag{1}$$

$$k_{\rm p} = \sqrt{\frac{2.51 \times (f_{\rm p} - f_{\rm s})}{f_{\rm s}}}$$
(2)
$$Q_{\rm m} =$$

$$\frac{f_p^2}{2\pi \times f_s \times \mid Z_m \mid \times (C_1 + C_0) \times (f_p^2 - f_s^2)}$$
(3)

式中:H为样品厚度;**Φ**为样品圆形银电极直径;C₀ 为振子的静电容;C₁为振子串联谐振时的等效电容。

2 实验结果与讨论

2.1 Zr/Ti比的讨论

2.1.1 物相分析

图 1 为组成中不同 Zr/Ti 比的 X 线衍射 (XRD)图。由图可看出,5 组样品均形成单一的钙 钛矿结构,未出现焦绿石相。当 r(Zr)/r(Ti)=



0.94、0.96时,在 2θ =45°附近 XRD 衍射呈现单峰, 对应为三方相(200)面的衍射峰;r(Zr)/r(Ti)= 0.98、1.0、1.02时,在 2θ =45°附近 XRD 衍射呈现 "劈峰",分别对应四方相(002)和(200)面的衍射峰, 且随着 Zr/Ti 比的增加,"劈峰"越来越明显。这是 由于各个组元的离子半径不同,以及 Zr/Ti 比的变 化引起 PZT 结构的晶格畸变,晶胞参数发生变化,c轴变长,a=b轴变短,使c/a>1,相结构由三方相向 四方相转变。由图还可判断,此组分的 MPB 位于 r(Zr)/r(Ti)=0.98 附近。

2.1.2 介电和压电性能的讨论

图 2 为不同 Zr/Ti 比与组成的 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 , d_{33}$ 和 k_p 之间的关系。由图可见,随着 Zr/Ti 比的增加, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 , d_{33}$ 和 k_p 均呈现先增加后减小的趋势,在 r(Zr)/r(Ti)=0.98 处获得最大值,即 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=3$ 333, $d_{33}=621$ pC/N, $k_p=0.80$ 。因为样品的介电和压电性能与晶体相转变有关,晶体结构发生转变时,机械应力变得松弛,在外电场的作用下,电畴易于取向,转向系数较高,因而会获得介电和压电极大值。这也进一步证明 r(Zr)/r(Ti)=0.98 时,组成位于 MPB 附近。





图 3 为 Q_m 、tan δ 与 Zr/Ti 比之间的关系。在 r(Zr)/r(Ti)=0.98 处, Q_m 处于极小值(Q_m =69), tan δ 处于极大值(tan δ =1.43%),晶相由三方相转



变为四方相,会使 90°转向更容易,电畴变动越容易,结构的内摩擦也会增大,导致 Q_m 变小和 tan δ 增大;随着四方相的增加,相结构也逐渐变得稳定,晶体结构内部的摩擦开始下降, Q_m 又开始增大, tan δ 变小。结合图 1~3 的曲线变化趋势,反映了 该组分的 MPB 位于 r(Zr)/r(Ti)=0.98 附近。

2.2 Sr 掺杂量的讨论

在 r(Zr)/r(Ti) = 0.98 的组分中,加入不同摩 尔分数的 Sr,随着 Sr 含量的变化,组份的介电性能 和压电性能也随之变化,如图 4、5 所示。随着 Sr 含 量的增加, $\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_{0}$ 、 d_{33} 、 k_{p} 、tan δ 均呈现先增大后减小 的趋势, Q_{m} 则是先下降后增加。



图 5 Q_m 、tan δ 与 Sr 含量的关系 当 x(Sr) = 4.0%时,介电和压电性能表现为极 大值,tan δ 为极大值, Q_m 为极小值,即 $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0 =$ 3 578, $d_{33} = 652$ pC/N, $k_p = 0.81$, $Q_m = 65$, tan $\delta =$ 1.72%。对比未掺杂 Sr 的组分, $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ 增加比例为 $\frac{3578-3333}{3333} \times 100\% = 7.35\%$, d_{33} 的增加比例为 $\frac{652-621}{621} \times 100\% = 4.99\%$, k_p 的增加比例为 $\frac{0.81-0.80}{0.80} \times 100\% = 1.25\%$ 。因此一定量 Sr 的掺 杂,对介电性能和压电性能的提高有一定的作用,但 由于 tan δ 的增加和 Q_m 的下降,不能过多掺杂。出 现这种结果的原因是: Sr²⁺ 离子半径为 0.127 nm,

Pb²⁺离子半径为 0.132 nm, Sr 通过取代的方式占据 Pb 的位置,由于 Sr 的离子半径偏小,造成晶体结构产生晶格畸变,在极化处理时,有利于电畴作 90°转向,从而提高介电性能和压电性能。另外,由于晶格畸变,也会导致晶格内摩擦严重,使 tan δ 增加和 Q_m 下降。随着 Sr 含量的增加,也会促使相结构转变,即不同的 Sr 含量会导致准同型相界的偏移。因此,固定 Zr/Ti 比时, Sr 超过一定量后会出现介电性能和压电性能下降,如果继续增加 Sr 的含量,会导致相结构往立方晶相转变,更会使介电性能和压电性能急剧下降^[11]。

2.3 居里温度的讨论

对 x(Sr) = 4.0%、r(Zr)/r(Ti) = 0.98的组分 在不同频率下测试了 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 与 T 的关系,如图 6 所 示。由图可看出, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 随着 T 的增加而逐渐变大, 达到一定值后又开始下降。这是由于温度超过居里 温度 T_c 后,晶相逐渐向立方晶相转变,导致介电性 能下降。当测量频率为 10 Hz~1 kHz 时,介电峰 逐渐变宽,最大 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 由 43 150 下降至 33 240,且居 里温度也向高温方向偏移(在 1 kHz 下,该五元系 PNN-PSN-PMN-PZT 压电陶瓷的居里温度达 191 °C)。这些现象证明了组分的介电弛豫特性。



3 结论

1) 采用固相烧结法制备五元系 PNN-PSN-PMN-PZT压电陶瓷,通过不同的Zr/Ti比研究发现, 组份的准同型相界位于r(Zr)/r(Ti)=0.98附近,随 着Zr/Ti比的增加,组分由三方相向四方相转变。

2) r(Zr)/r(Ti) = 0.98 组分掺杂 Sr 后,介电和 压电性能增加。当 x(Sr) = 4.0%时,介电和压电性 能达到极大值,即 $\epsilon_{33}^{T}/\epsilon_0 = 3.578, d_{33} = 652, k_p = 0.81, Q_m = 65, \tan \delta = 1.72\%$ 。

3) 通过 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ - T 曲线法,测试了 r(Zr)/r(Ti) = 0.98、x(Sr) = 4.0% 组分的居里温度($T_c =$

191 ℃),发现组分具有典型的介电弛豫特性。

参考文献:

- [1] 刘涛,孙清池,左孝杰.组成对 PMN-PNN-PZT 系压电 陶瓷性能的影响[J].硅酸盐通报,2003(2):31-33.
- [2] 杜建周,裘进浩,朱孔军,等.碳酸锂掺杂对 PFN-PNN-PZT 陶瓷微结构和电学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014,42(2):203-208.
- [3] 刘培祥. PMN-PNN-PZT 体系压电陶瓷的性能和掺杂 改性研究[D]. 天津:天津大学,2007.
- [4] 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 Ni₂O₃ with different purity on the preparation of PNN-PZT piezoelectric ceramics material[J].
 Piezoelectrics & Acoustooptics, 2016,38(4):663-666.
- [5] CHAO Xiaolian, YANG Zupei, DONG Mingyuan, et al. Fabrication, characteristics and temperature stability of Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3}) O₃-Pb(Sb_{1/3} Nb_{2/3}) O₃-Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3}) O₃-Pb(Zr, Ti) O₃ piezoelectric actuators [J]. Sensors and Actuators A,2009,151:71-76.
- [6] BAMIERE F, BENKERT K, RADANIELINA M, et al. Low temperature sintering and high piezoelectric properties of strontium doped PNZT-PNN ceramics processed via the columbite route[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27:3613-3617.
- [7] KAHOUL F, HAMZIOUI L, BOUTARFAIA A. Microstructural, dielectric, and piezoelectric properties of SFN-modified PZT ceramics[J]. Energy Procedia, 2015,74:184-190.
- [8] DU Jianzhou, QIU Jinhao, ZHU Kongjun, et al. Microstructure, temperature stability and electrical properties of ZnO-modified Pb (Ni_{1/3} Nb_{2/3}) O₃-Pb (Fe_{1/2} Nb_{1/2})O₃-Pb(Zr_{0.3} Ti_{0.7})O₃ piezoelectric ceramics[J]. Ceramics International, 2013, 39, 9385-9390.
- [9] 孙琳,孙清池,胜鹏.五元系 PZN-PSN-PMS-PZT 压电 陶瓷的研究[J].压电与声光,2004,26(1):35-38.
 SUN Lin, SUN Qingchi, SHENG Peng. Study on PZN-PSN-PMS-PZT system piezoelectric ceramics[J].
 Piezoelectrics & Acoustooptics, 2004,26(1):35-38.
- [10] HOSONO Y, YAMASHITA Y. Piezoelectricceramics with high dielectric constants for ultrasonic medical transducers[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2005, 10: 1823-1828.
- [11] 山东大学压电铁电物理教研室.压电陶瓷及其应用 [M].济南:山东人民出版社,1974:60-63.