文章编号:1004-2474(2018)02-0244-03

大尺寸高密度压电陶瓷的制备与研究

李洪平,米 佳,鲜晓军,赵雪梅,许东辉,朱 勇,董加和,陈彦光
(中国电子科技集团公司第二十六研究所,重庆 400060)

摘 要:该文主要采用固相反应法制备了 $Pb_{(1-a-b)}Ba_aSr_b(Zr_xTi_y)_{1-c-d}(Bi_{3/2}W_{1/2})_c(Sb_{1/2}Nb_{3/2})_dO_3$ 四元系压电陶瓷材料,通过各组分的比例调整和适当的掺杂改性,材料横向压电应变常数可达−490 pm/V,介电常数为4 500,介电损耗小于2%;采用干压加冷等静压成型,并优化烧结工艺,制备出该压电材料密度达到理论密度值的99%,尺寸为∅170 mm×15 mm的大尺寸压电陶瓷块体,为大口径变形镜用玻璃基压电陶瓷薄膜的研制奠定了基础。

关键词:压电陶瓷;横向压电应变常数;介电常数;介电损耗;大尺寸;高密度
中图分类号:TM281;TN 384 **文献标识码**:A **DOI**:10.11977/j.issn.1004-2474.2018.02.023

Preparation and Study of Large-size and High Density Piezoelectric Ceramics

LI Hongping, MI Jia, XIAN Xiaojun, ZHAO Xuemei, XU Donghui, ZHU Yong, DONG Jiahe, CHEN Yanguang
(26th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Chongqing 400060, China)

Abstract: In this paper, the $Pb_{(1-a-b)}Ba_aSr_b(Zr_xTi_y)_{1-c-d}(Bi_{3/2}W_{1/2})_c(Sb_{1/2}Nb_{3/2})_dO_3$ quaternary piezoelectric ceramic materials were prepared by the solid phase reaction method. Through the proportion of the each component adjustment and appropriate doping modification, the transverse piezoelectric strain constant (d_{31}) of −490 pm/V, dielectric constant of 4 500 and dielectric loss of less than 2% have been realized in the material. By adopting the dry pressing, cold isostatic pressing (CIP) and optimizing the sintering process, the large-size piezoelectric ceramic bulk with the theoretical density of above 99% and the size of ∅170 mm×15 mm has been prepared. The work lays the foundation for the development of glass-based piezoelectric ceramic films for large-diameter deformable mirror.

Key words: piezoelectric ceramic; transverse piezoelectric strain constant; dielectric constant; dielectric loss; large-size; high density

0 引言

压电材料是利用正、逆压电效应将机械能和电能进行转换的功能材料,广泛应用于超声换能器、传感器、电子点火器、谐振器及滤波器等电子元器件,在国防、医疗卫生和家电等领域应用广泛。压电材料按照性质和组成组元分为压电单晶、压电陶瓷、压电聚合物和复合材料[1],本文介绍一种专门应用于自适应光学波前校正系统关键部件变形镜制作的压电陶瓷材料制备方法,该压电陶瓷材料的性能直接影响系统的校正范围、迟滞等参数。

1 变形镜及压电陶瓷概述

无线激光通信中,由于涉及复杂的大气信道,除大气对激光信号的吸收、散射外,大气湍流还使激光信号在传输过程中产生光斑闪烁、光束漂移和光斑分裂等现象,这将严重影响无线光通信系统的稳定性和可靠性。自适应光学波前校正系统是光学系统中改善光束质量的重要方式[2]。自适应光学波前校正系统由波前传感器、控制系统及波前校正器组成(见图1),其中,利用压电变形镜(见图2)可实现波前校正功能。压电变形镜具有工作电压低,形变量

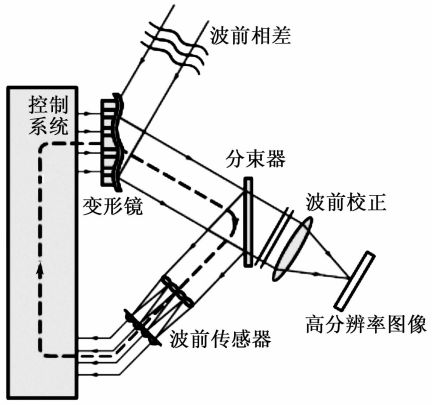
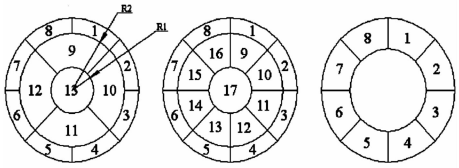


图1 自适应光学波前校正系统

收稿日期:2018-01-24
作者简介:李洪平(1974-),男,四川广安人,高级工程师,主要从事声表面波工艺技术的研究。

(a) 变形镜



(b) 变形镜表面分割电极图

图 2　陶瓷压电变形镜

大等优点，目前广泛用于自适应光学波前校正系统。压电陶瓷材料是压电变形镜电控固态执行部件的关键部分，其性能直接决定变形镜的镜面自适应变形特性和像差控制效果。

锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷材料具有优异的压电和介电性能，广泛应用于换能器、传感器等电子器件。为满足新型器件的特殊工作要求，国内、外科研工作者在二元系 PZT 的基础上研制出了三元、四元及五元系材料。为满足压电变形镜的工作需要，压电陶瓷材料需具备大的横向压电应变常数 d_{31}、高的介电常数 $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ 及低的介电损耗 $\tan\delta$。为满足此要求，本文在 PZT 的基础上，制备了四元系 $Pb_{(1-a-b)}Ba_aSr_b(Zr_xTi_y)_{1-c-d}(Bi_{3/2}W_{1/2})_c(Sb_{1/2}Nb_{3/2})_dO_3$（其中 $a=0.08$，$b=0.05$，$c=0.01$，$d=0.04$，$x=0.46$，$y=0.54$）压电陶瓷材料，并通过适当工艺获得了大尺寸高密度的压电陶瓷材料块体。

2　实验过程

本实验采用 Pb_3O_4、$BaCO_3$、$SrCO_3$、Bi_2O_3、WO_3、Sb_2O_5、Nb_2O_5、ZrO_2、TiO_2 及 Sc_2O_3 粉末作为主要原料，所有粉末在配料前均在 120 ℃烘箱中进行烘干 4 h 以排出水分。根据设计的组成，按化学计量比称量原料并装入带钢球的胶斗中振磨 4 h（乙醇介质）。烘干后粉料在 1 000～1 100 ℃下进行预烧，预烧时间为 3～4 h。将预烧后的粉料在研钵中粉碎，并装入有二氧化锆球的砂磨机中进行细磨处理。将细磨后的粉料采用聚乙烯醇(PVA)进行喷雾造粒成球形颗粒。为提高压电陶瓷块体的致密度，将进入烧结工序前的粉料进行干压处理和冷等静压处理。在 50～150 MPa 下进行干压，加压成型为所需尺寸的胚体，再装入塑料袋中抽真空并热封。在 250～400 MPa 下进行冷等静压。将经冷等静压处理后的胚体置于氧化铝板上，放入炉中，按排胶曲线排出 PVA。将排完胶的胚体密封好，放入高温炉中烧结 3～4 h，烧结温度为1 250～1 350 ℃。

采用电子天平和游标卡尺分别测量压电陶瓷的质量和尺寸并计算出其密度；采用准静态 d_{33} 测量仪测量压电陶瓷片的纵向压电应变常数 d_{33}；采用直流高压驱动电源施加直流高压，用电感测微仪测试并计算 d_{31}；采用阻抗分析仪测量压电陶瓷的 $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ 和 $\tan\delta$。机电耦合系数 k_p 和机械品质因数 Q_m 通过测得的谐振、反谐振频率及谐振阻抗测出。测量其压电压电性能及电学性能的压电陶瓷片两面均涂覆银电极。

3　结果与讨论

3.1　第三元及第四元组分对压电陶瓷性能的影响

在 PZT 基础上添加第三元组分可改善陶瓷的性能。添加第三元组分 $Pb(Sb_{1/2}Nb_{3/2})O_3$(PSN)后可改善陶瓷性能，即

1）PbO 挥发减少，更易烧成。

2）加入主组分后的固溶物能改善压电陶瓷的压电性能和介电性能。

3）PZT 由四方晶向转变为菱面体晶向的相界由二元系的一个点转变为三元系的一条线，更易获得性能满足要求的材料。

本文中添加第三元组分 PSN 后，可获得更大的 d_{31} 及 d_{33}。另外，掺入少量 Sc_2O_3，不仅能降低 $\tan\delta$，提高居里温度 T_C，也有利于增强压电陶瓷晶体结构的稳定性。

四元系压电陶瓷能获得高的 k_p、Q_m 和 $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$，并可改善压电陶瓷的烧结特性。本文中，在 PZT-PSN 的基础上添加第四元组分 $Pb(Bi_{3/2}W_{1/2})O_3$(PBW)，一方面可为构建新的准同型相界创造条件，进而改善压电性能，另一方面也可降低压电陶瓷的烧成温度。经配方试验，当 PSN 的摩尔分数为 4%，PBW 的摩尔分数为 1%，Sc_2O_3 的质量分数为 0.3%时，压电陶瓷的综合压电性能达到最佳。

3.2　碱金属离子的掺杂改性作用

使用碱金属离子对 PZT 进行掺杂可改变压电陶瓷材料的性能。Ba^{2+} 与 Sr^{2+} 的离子半径与键性质和 Pb^{2+} 相似，进行离子置换可得到钙钛矿结构的固溶体。本文中，掺杂 Ba^{2+} 摩尔分数为 8%，Sr^{2+} 摩

尔分数为 5%，可得压电陶瓷 $d_{31}=-490$ pC/N，此时 $\tan\delta<0.02$。另外，由于本文采用干压与冷等静压结合的工艺，提高了压电陶瓷的致密度，也有利于压电性能的提高。

3.3 钛锆比 对压电陶瓷性能的影响

在四方相菱面体相共存的二元压电陶瓷体系内，将材料的组成点选择在准同型相界附近，可使材料具有较高的离子迁移活性，易使材料的压电性能得到较大幅度的提高。这是因为相界实际上是两相共存的区域[3]，在该区域内两种晶体的能量十分接近，很易在外界电场或应力的作用发生变化，从而使得压电陶瓷在相界附近可获得较好的压电性能。就不掺杂 PZT 而言，钛锆比为 53.5/46.5(摩尔比)时达到最佳性能。本文中由于掺杂了 Ba^{2+} 与 Sr^{2+} 等元素，改变了相平衡点的位置，故需通过调整钛锆比来重新确定相界的位置。通过配方实验发现，本文中的压电陶瓷体系在钛锆比为 46/54 时获得了最佳压电性能，推测掺杂后材料的相界在此附近。

3.4 压电陶瓷的性能参数

综上所述，当 $a=0.08$，$b=0.05$，$c=0.01$，$d=0.04$，$x=0.46$，$y=0.54$，配方为 $Pb_{0.87}Ba_{0.08}Sr_{0.05}(Zr_{0.46}Ti_{0.54})_{0.95}(Bi_{3/2}W_{1/2})_{0.01}(Sb_{1/2}Nb_{3/2})_{0.04}O_3$ 时，压电陶瓷的综合性能达到最佳。图 3 为采用该配方制备的陶瓷片。其性能参数如表 1 所示。

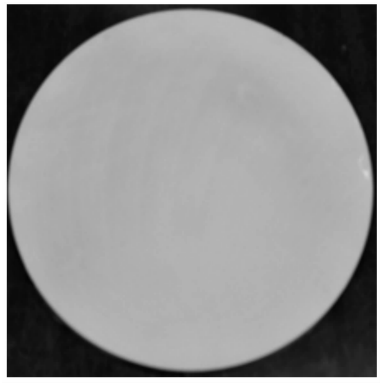


图 3 ∅170 mm×15 mm PZT 压电陶瓷

表 1 $Pb_{0.87}Ba_{0.08}Sr_{0.05}(Zr_{0.46}Ti_{0.54})_{0.95}(Bi_{3/2}W_{1/2})_{0.01}(Sb_{1/2}Nb_{3/2})_{0.04}O_3$ 压电陶瓷的性能参数

尺寸/mm	密度/(g/cm³)	d_{31}/(pm/V)	d_{33}/(pm/V)	$\tan\delta$/%	$\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$	k_p	Q_m
∅170×15	7.70	−490	750	1.8	4 500	0.75	65

4 结束语

本文采用固相反应法得到了尺寸为 170 mm×15 mm、密度为 7.70 g/cm³ 的压电陶瓷材料并进行掺杂改性。当四元系压电陶瓷中 PSN 和 PBW 的摩尔分数分别为 4%和 1%，并掺入摩尔分数分别为 8%和 5%的 Ba^{2+} 和 Sr^{2+}、钛锆比为 46/54 时，压电陶瓷的横向压电应变常数可达最大(为 −490 pC/N)，此时介电常数为 4 500，介电损耗为 1.8%。

参考文献：

[1] 何超 陈文革. 压电材料的制备应用及其研究现状[J]. 功能材料，2010(增刊 1)：11-13.

[2] 乔瑞杰、陈名松. 自适应光学中变形镜的研究[J]. 电子设计工程，2010，18(3)：74-75.

[3] 刘福田，王守德，卢令超，等. $Sr(Cu_{1/2}W_{1/2})O_3$ 改性 PZT 压电陶瓷的性能研究[J]. 硅酸盐通报，2004，23(3)：21-23

读者信息反馈卡(2018 年第 2 期)

▲您目前最感兴趣的技术问题：_____

▲您认为本期最佳文章：_____理由：_____

▲您认为本期欠佳文章：_____理由：_____

▲您希望本刊增加哪些内容：_____

读者姓名：_____通信地址：_____邮码：_____

复印有效