

PNW - PMS - PZT 压电陶瓷的制备及性能研究

杜红亮¹, 裴志斌², 车俊², 王翠香², 屈绍波², 陈建华¹

(1. 空军工程大学 工程学院, 陕西 西安 710038; 2. 空军工程大学 文理学院, 陕西 西安 710051)

摘要:采用传统陶瓷工艺制备了 PNW - PMS - PZT 四元系压电陶瓷, 分析了其粉体的相结构组成, 研究了室温下烧结温度和组分对表观密度 ρ 、相对介电常数 ϵ_r 、介电损耗 $\tan \delta$ 、居里温度 T_c 和压电常数 d_{33} 的影响, 实验表明在室温下随着 PZT 含量的增加 ϵ_r 、 T_c 、 d_{33} 逐渐增大, $\tan \delta$ 逐渐减小; 随着烧结温度的提高, ρ 总体增大, ϵ_r 、 d_{33} 增大, $\tan \delta$ 逐渐减少, T_c 变化不明显。制得了 $\epsilon_r = 2\ 200$, $\tan \delta = 0.006\ 2$, $d_{33} = 390\ \text{pC/N}$, $T_c = 235\ \text{℃}$ 的压电材料。

关键词:PNW - PMS - PZT 压电陶瓷; 介电性能; 居里温度; 压电性能

中图分类号:TM282 **文献标识码:**A **文章编号:**1009 - 3516(2004)04 - 0083 - 05

压电陶瓷作为一种新型的功能材料, 以其独特的性能得到了广泛的应用。PbZrO₃ - PbTiO₃ (PZT) 是目前应用最广泛最成熟的压电陶瓷。其特点是机电耦合系数 k_p 、机械品质因数 Q_m 、压电常数 d_{33} 、居里温度 T_c 均高, 介电损耗 $\tan \delta$ 、温度系数低, 性能稳定, 被广泛应用于水下通信、医疗诊断、无损检测、电声应用等等^[1-2]。同时 PZT 压电陶瓷还存在烧结温度高的弱点, 导致在烧结过程中 PbO 挥发大, 增加了环境的负担, 加大了能源的消耗, 并且由于介电常数低不能应用于大功率压电器件。为了寻求更高性能的压电陶瓷材料, 人们通过在 PZT 的基础上添加第三、第四组元制成了三元系、四元系压电陶瓷, 广泛的探索研究表明四元系压电陶瓷具有高 ϵ_r 、高机械强度, 低损耗、低劣化、低烧结温度, 稳定性好、工艺性好等优点^[3-7]。特别适合于压电陶瓷变压器和超声马达。

Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃ 是一种重要的弛豫铁电陶瓷, 把它作为大功率组元加入陶瓷体中会产生数量相当大的空间电荷^[8], 大量的空间电荷对畴壁运动将会产生很大的抑制作用, 从而可显著提高 Q_m 。Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O_{1/3} 也是一种具有很高的介电常数、相对低的烧结温度的弛豫铁电材料^[9-10]。本实验中把它们作为加入第三、第四组元加入 PbZrO₃ - PbTiO₃ (PZT) 压电陶瓷中, 以期获得高 ϵ_r 和 Q_m , 烧结温度低的 Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O₃ - Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃ - Pb(Ti_{1/2}Zr_{1/2})O₃ (PNW - PMS - PZT) 四元系压电陶瓷, 为制造大功率压电陶瓷变压器和超声马达提供理想的候选材料。

为了提高压电陶瓷的谐振频率温度稳定性, 本实验中添加了 0.05 wt% 的 Sr^[6]; 大量的研究证明适量的 Mn 掺杂可以大大提高材料的机械品质因数 Q_m , 同时又不会降低机电耦合系数 k_p ^[11-13], 本实验添加了 0.2 wt% 的 MnO₂; 加入少量的 PbO 可以避免烧结过程中的铅损失, 又可以避免烧结过程中焦绿石相的产生^[14], 本实验中添加了 1% mol 的 PbO; 加入 CeO₂ 是因为已有的研究已证实 CeO₂ 是一种“软、硬两性兼有的添加物”, 可提高陶瓷的压电性能。此外, CeO₂ 的加入还可抑制陶瓷晶粒的长大, 获得细晶陶瓷, 从而改善陶瓷的机械强度^[15-18], 在本实验中添加了 0.25 wt% 的 CeO₂。

1 实验方法

1.1 样品制备

收稿日期: 2003 - 12 - 10

基金项目: 陕西省自然科学基金(2000C03)和空军工程大学学术基金(20002X08)资助

作者简介: 杜红亮(1976 -), 男, 山西榆次人, 博士生, 主要从事电子材料及元器件研究;

裴志斌(1959 -), 男, 河南武陟人, 教授, 主要从事电子材料及器件研究;

屈绍波(1965 -), 男, 安徽亳州人, 教授, 博士生导师, 主要从事功能材料及材料表面工程研究。

选用分析纯的 Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $SrCO_3$ 、 NiO 、 WO_3 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 。根据准同型相界附近 PNW - PMS - PZT 的组成确定本实验选择的配方: $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})[(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_x(Ni_{1/2}W_{1/2})_y(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_z]O_3 + 0.25 wt\%(CeO_2) + 1\% mol(PbO) + 0.2\% wt(MnO_2)$, $x + y + z = 1$, 其中 $x = 0.08, 0.07, 0.06, 0.05$; $y = 0.02$; $z = 0.90, 0.91, 0.92, 0.93$ (分别简称为 1#, 2#, 3#, 4#); 采用传统的陶瓷制备工艺, 其详细工艺流程如下: ①按摩尔比称取适量的原料粉体, 在乙醇中以锆球为媒体行星球磨 12 h; ②将粉料烘干, 然后将所获得的配合粉料在 850 °C 预烧, 再经球磨粉碎后造粒、干压成型; ③排除 PVA, 在 1 075 °C - 1 200 °C 烧结 2 h。为避免烧结过程中 PbO 的挥发, 在加盖的刚玉坩埚中放置适量的 PbO - ZrO_2 埋粉。④陶瓷样品表面精磨, 被银电极, 进行介电性能测试。⑤在 120 °C 的硅油浴中加直流电压 3kV/mm 极化 30 min, 放置 24 h 后测其压电性能。

1.2 组成相分析与性能测试

采用 XRD 技术测定试样的相结构, 所用的仪器为日本理学 DMX - III C 型; 用 TH2816 型精密 LCR 测试仪测出室温下 1 kHz 的电容值 C 和介电损耗值 $\tan \delta$, 根据公式 $\epsilon_r = Ct/\epsilon_0 A$ 。式中 C 为电容值, ϵ_r 为试样的相对介电常数, t 为试样厚度, A 为试样的面积, ϵ_0 为真空介电常数 ($8.85 \times 10^{-12} F/M$)。利用相对介电常数 ϵ_r 的异常来确定居里温度 T_c , 具体方法是测出相对介电常数 ϵ_r 与温度 T 的关系曲线(温度范围: 45 °C - 300 °C) 根据 ϵ_r 的峰值位置求得居里温度 T_c ; 压电常数 d_{33} 由中科院 ZJ - 2 型准静态 d_{33} 测量仪测出。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对 PNW - PMS - PZT 陶瓷密度的影响

从图 1 可以看到, PNW - PMS - PZT 陶瓷的密度曲线可以分成三个部分: 1 075 °C ~ 1 100 °C 是快速降低区, 密度随着温度的升高而迅速降低, 这是由于烧结温度还没能使试样中的少量气体排出, 样品中留有气孔, 密度也比较低; 1 100 °C - 1 150 °C 为快速升高区, 随着温度的升高, 气孔逐渐排出, 密度也迅速升高; 1 150 °C - 1 200 °C 为变化平缓区, 密度随着温度的升高变化很小, 基本趋于平缓, 密度也达到 $7.0 g/cm^3 - 7.2 g/cm^3$, 在 1 200 °C 时, 密度曲线汇聚于一点, 密度为 $7.2 g/cm^3$, 这说明当烧结温度达到 1 200 °C 时, 陶瓷的致密化过程已经结束, 因而可以确定本实验体系的最佳烧结温度为 1 200 °C。

2.2 PNW - PMS - PZT 预烧粉体的相结构

由图 2 可以看出, 在 850 °C 预烧温度下, 只有 1# 组分出现了焦绿石相, 表明随着组分中 PZT 含量的增加, 烧结体中焦绿石相含量相应减少, 也说明了 PZT 含量的增加有助于钙钛矿相的生成。根据报道焦绿石相是一种稳定结构, 它先于钙钛矿相出现, 升高温度有助于焦绿石相向钙钛矿相的转化^[13-17]。在 850 °C 的预烧温度下离子扩散速度比较慢, 各组分扩散的不均匀, 为焦绿石相的产生提供了条件。在 1 200 °C 的烧结温度下, 烧结反应进行的比较充分, 产物分布均匀以及 PZT 对钙钛矿相的稳定作用, 焦绿石相将逐渐向钙钛矿相转化, 最后全部转化为纯钙钛矿结构^[17]。

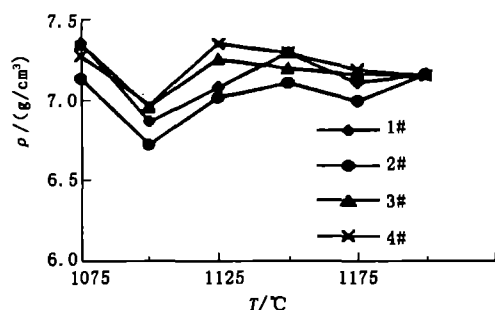


图 1 烧结温度和组分对表观密度的影响

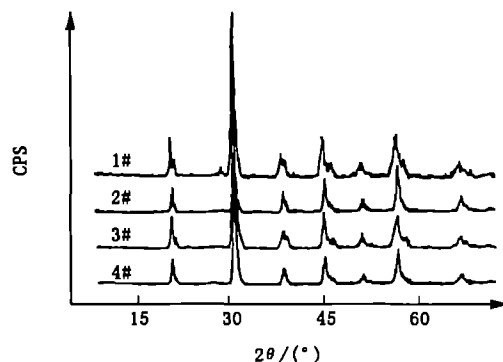


图 2 850 °C 预烧粉体的 XRD 图

2.3 烧结温度和组成对 PNW - PMS - PZT 陶瓷介电性能的影响

从图 3 可以看出, 弛豫铁电体 PNW 的加入使 PZT 体系的介电常数总体增大, 这与我们的设想是相符合的; 同时在室温下随着烧结温度的升高, 介电常数也逐渐升高, 这是由于温度升高, 陶瓷样品的致密化程度提高所致, 在 1 200 °C 达到最大的介电常数, 这进一步证实了烧结的最佳温度是 1 200 °C; 同时可以发现, 随着

样品中 PZT 组分的增加,室温下样品的介电常数总体有升高的趋势,在 2# 组分出现一峰值,这可能与 PMS 的含量有关,这还需要实验进一步证实。从图 4 可以发现,随着 PZT 含量的增加介电损耗先增加在 2# 组分处达到峰值,然后逐渐下降,这是由于随着 PZT 含量的增加,陶瓷样品更加均匀致密,因此介电常数更高,介电损耗也更低;同样在 2# 组分处达到介电损耗,这最大值可能和 PMS 的含量有关。因此我们可以得出 PNW - PMS - PZT 陶瓷的最佳烧结温度是 1 200 °C,最佳组分是 4#。

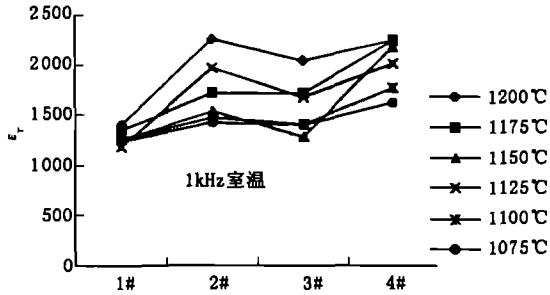


图3 烧结温度和组分对相对介电常数的影响

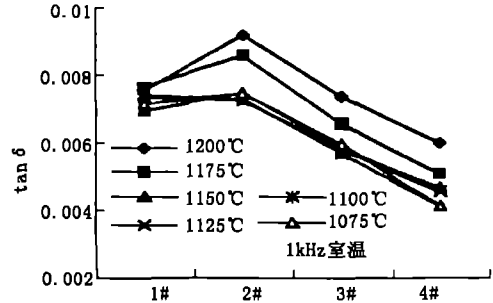


图4 烧结温度和组分对相对介电损耗的影响

压电变压器的应用需要高居里点的材料,以防止由于环境温度变化所导致材料压电性能丧失。从图 5 可以看到,居里温度 T_c 随着 PZT 含量的增加而增加,并且增加的幅度越来越大, T_c 的变大主要是由于 PZT 含量的增加而引起的。由于 PZT 在准同型相界的居里温度为 380 °C^[1],随着 PZT 含量的增加,居里温度升高,达到了实验预期的效果,由于一开始体系中含有低居里点的弛豫铁电体 PNW、PMS,所以 T_c 增加幅度比较小,随着 PZT 含量的增加,PMS 含量的减少, T_c 的增加幅度也越来越大,当 PZT 的含量为 0.93 mol 时, $T_c = 235$ °C。同时发现该体系具有比较宽的介电峰,提高了温度稳定性,这是由于体系中存在 PNW、PMS 等弛豫铁电体。从图 6 可看出,随着烧结温度的升高, T_c 也逐渐增加,但是增加的幅度比较小,所以不能靠提高烧结温度来增加 T_c ,因为过烧会引起晶粒的二次长大,会恶化材料的介电性能。

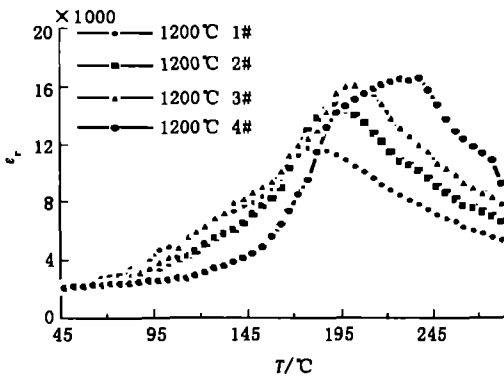


图5 1 200 °C 烧结的不同组分的介电常数 - 温度关系图

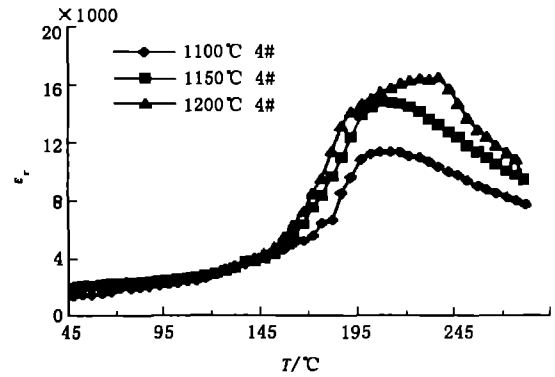


图6 不同烧结温度的介电常数 - 温度关系图

2.4 烧结温度和组成对 PNW - PMS - PZT 陶瓷压电性能的影响

从图 7 可以看出,PZT 的含量对压电系数有较大的影响,随着 PZT 含量的增加,压电系数明显增大;随着烧结温度的升高,压电常数逐渐增加,增加的幅度不大。在 1 200 °C,4# 组分处压电系数达到最大 $d_{33} = 390$ pC/N。

3 结论

1) 采用传统电子陶瓷工艺成功制备 PNW - PMS - PZT 四元系压电陶瓷,测得最佳烧结温度为 1 200 °C,最佳组分为 4#。

2) 随着烧结温度升高,陶瓷表观密度先减小后增大,1 200 °C 时曲线汇聚于一点,密度达到 7.2 g/cm³。

3) 在室温下随着 PZT 含量的增加相对介电常数逐渐增大,介电损耗逐渐减小,同时烧结温度的提高也会增大相对介电常数。在室温下

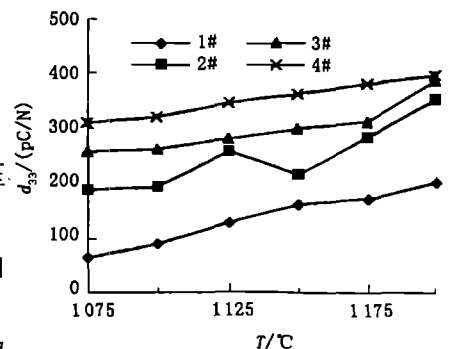


图7 烧结温度和组分对压电常数的影响

获得了 $\epsilon_r = 2\ 200$ 、 $\tan \delta = 0.006\ 2$ 的高介电、低损耗四元系压电材料。

4) 随着 PZT 含量增加居里温度逐渐增大, 烧结温度提高也会使居里温度升高, 但是增加的幅度比较小。获得了 $T_c = 235\ ^\circ\text{C}$ 。

5) 随着 PZT 含量的增加, 压电常数明显增大, 烧结温度的提高也会使压电常数升高, 在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$, 4[#]组分处得到了最大压电常数 $d_{33} = 390\ \text{pC/N}$ 。

参考文献:

- [1] 李标荣, 莫以豪, 王蓓珍. 无机介电材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 周桃生. 压电陶瓷变压器材料的研究与进展[J]. 材料导报, 1994, 4: 39 ~ 42.
- [3] Li Longtu, Yao Yijin, Mu Zhenhan. Piezoelectric Ceramic Transformer[J]. Ferroelectrics, 1980, 28: 403 - 406.
- [4] Yoon Seok - Jin, Kang Hyung - Won, Kucheiko S I, et al. Piezoelectric Properties of $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5} - x\text{La}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})]\text{O}_3$ Ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(9): 2473 - 2476.
- [5] Lee D L, Kwon S S, Jeong S H, et al. The Piezoelectric Characteristics of PZ - PT - PMS Ceramics with CeO_2 for Large Displacement Application[A]. 1998 IEEE Int' Conference on Conduction and Break down in Solid Dielectric[C]. Sweden: Vasteras, 1998.
- [6] 郭晓波, 陈海莹, 孟中岩. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_y\text{Zr}_b\text{Ti}_c\text{O}_3$ 三元系压电陶瓷的压电和介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2002, 2: 125 - 126.
- [7] 秦 天, 李龙土, 桂治轮. 低损耗、高 Q_m 值 $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Sb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_3 - \text{PZT}$ 材料[J]. 压电与声光, 2001, 8: 296 - 298.
- [8] 侯育东. 高性能压电变压器用多元系陶瓷的制备和性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2002.
- [9] 李龙土. 弛豫铁电陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 1992, 20(5): 476 - 477.
- [10] Yoo J H, Lee Y W, Yoon K H, et al. Microstructural, Electrical Properties and Temperature Stability of Resonant Frequency in $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics for High - Power Piezoelectric Transformer[J]. Jpn J Appl Phy, 2001, 40(5A) Part1: 3256 - 3259.
- [11] 贺连星, 李承恩. 锰掺杂对硬性 PZT 材料压电性能的影响[J]. 无机材料学报, 2000, 15(2): 293 - 298.
- [12] 贺连星, 李承恩. 大功率 PZT 材料锰掺杂改性研究[J]. 功能材料, 2000, 31(5): 525 - 527.
- [13] 周 静, 陈 文, 徐 庆. 铅锰铋系压电陶瓷介电性能研究[J]. 压电与声光, 2001, 23(6): 437 - 442.
- [14] 裴志斌, 车 俊, 薛建波, 等. 铅欠缺对 PZN 基陶瓷相组成和介电性能的影响[J]. 空军工程大学学报(自然科学版), 2003, 1(1): 83 - 86.
- [15] 祁光祥, 周桃生, 何昌鑫, 等. 大功率压电陶瓷变压器的研究[J]. 科学通报, 1989, 11: 811 - 813.
- [16] 张火荣, 万学华, 杨嘉立, 等. 厚度切变模式高频谐振器用压电陶瓷[J]. 电子元件与材料. 1999, 18(3): 9 - 11.
- [17] 丁士华, 杨晓静, 姚 熹. PZN - PT - BT 铁电陶瓷反映动力学[J]. 海南大学学报(自然科学版), 1994, (2): 114 - 116.
- [18] Fan H Q, Kim H E. Effect of Lead Content on The Structure and Electrical Properties of $\text{Pb}((\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})_{0.5})\text{O}_3$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(3): 636 - 638.

(编辑: 姚树峰)

A Study of Properties and Preparation for PNW - PMS - PZT Piezoelectric Ceramics

DU Hong - liang¹, PEI Zhi - bin², CHE Jun², WANG Cui - xiang², QU Shao - bo², CHEN Jian - hua¹
(1. The Engineering Institute, Air Force Engineering University, Xi'an, Shaanxi 710038, China; 2. The College of Science and Arts, Air Force Engineering University, Xi'an, Shaanxi 710051, China)

Abstract: The piezoelectric ceramics (PNW - PMS - PZT) are prepared by the traditional ceramics process, the phase structure of powders calcined at $850\ ^\circ\text{C}$ is analyzed. The influences of sintering temperature and different components on apparent density ρ , relative dielectric constant ϵ_r , dielectric loss $\tan\delta$, Curie temperature T_c and piezoelectric constant d_{33} at room temperature are studied. The results show that at room temperature with the in-

crease of the amount of PZT solid solution in system, ϵ_r , T_c and d_{33} are gradually increased, $\tan\delta$ is gradually decreased; with the increase of the sintering temperature, ρ is increased in general, ϵ_r and d_{33} are increased, $\tan\delta$ is gradually decreased but the change of T_c is not obvious. At last, the piezoelectric material with $\epsilon_r = 2200$, $\tan\delta = 0.0062$, $T_c = 235^\circ\text{C}$, $d_{33} = 390\text{pC/N}$ is obtained.

Key words: PNW - PMS - PZT piezoelectric ceramics; dielectric property; Curie temperature; piezoelectric property

(上接第 82 页)

参考文献:

- [1] Middlebrook R D, Cuk S. A General Unified Approach to Modeling Switching - Converter Power Stage[J]. Int. J. Electronics, 1977, 42(6): 521 - 550.
- [2] Chetty P R K. Current Injected Equivalent Circuit Approach to Modeling of Switching DC - DC Converters in Continuous Inductor Conduction Mode [J]. IEEE Trans. AES, 1981, 17(8): 802 - 808.
- [3] Lehman B, Bass R M. Extension of Averaging Theory for Power Electronic Systems[J]. IEEE Power Electronics Specialist Conf Rec, 1994, (6): 1053 - 1057.
- [4] 蔡宜三, 龚绍文. 直流功率变换器[M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [5] Bedrosian David G, Vlach J. An Accelerated Steady - state Method for Networks With Internally Controlled[J]. IEEE. Trans. Circuits Syst, 1992, 39(7): 520 - 530.
- [6] Wong R C, Groves J. A Automated Small Signal Frequency Domain Analyzer for General Periodic - operating Systems as Obtained Via time - domain Simulation[J]. in Power Electronics Specialists Conf Rec, 1995, (6): 801 - 808.
- [7] 丘水生. 开关功率变换器符号分析方法的原理[J]. 电子学报, 1997, 25(1): 5 - 10.
- [8] Ng S W, Wong S C, Lee Y S. Small Signal Simulation of Switching Converters[J]. IEEE. Trans. Circuits Syst., 1999, 46(6): 731 - 738.
- [9] Caliskan V A, Verghese G C. Multifrequency Averaging of DC/DC Converters[J]. IEEE Power Electronics. 1999, 14(1): 124 - 133.

(编辑: 田新华)

Multi - frequency Averaging of PWM DC - DC Switch Converters Working in Discontinuous Conduct Mode

YIN You - wei¹, ZHAO Lu - huai², MA Xi - kui^{2,3}

(1. The Missile Institute, Air Force Engineering University, Sanyuan, Shaanxi 713800, China; 2. Faculty of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China; 3. Key Lab. for High Voltage Engineering and Electrical New Technology under the State Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: On the basis of the unified model, the multi - frequency averaging method is presented and applied to the analysis of the switched converters working on the discontinuous conduct mode. Using the presented method, not only the base wave in a steady state, but also the size of each harmonic can be obtained. The practical simulation indicates that the method is better in logicity, easy in programming and of great precision in computing, furthermore, it is applicable to the steady state solution and the analysis of ripples in the open loop and various kinds of closed loop systems.

Key words: type PWM; DC/DC switch converter; multi - frequency averaging method