

PbO 对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 压电陶瓷性能的影响

陈江丽, 王斌科

(空军工程大学 理学院, 陕西 西安 710051)

摘要:采用固相反应的方法制备了 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) 压电陶瓷, 研究了过量 PbO 对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 压电陶瓷性能的影响。通过 XRD 和 SEM 研究了 PbO 过量对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 压电陶瓷的晶相结构及显微形貌的影响, 研究结果表明 PbO 过量不会影响 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 材料的相结构(均为钙钛矿结构), 但是 PbO 过量太多, 会出现过烧现象及气孔等, PbO 过量为 5% mol 时结晶最好。测量了样品的密度、电阻率、压电系数以及介电性能, 对这些测量结果的研究表明采用 850℃ 预烧、1 250℃ 终烧的烧制工艺, PbO 过量为 5% mol 的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 压电陶瓷致密性好, 密度最大, 且具有良好的介电与压电性能, 其压电系数最大为 322 pC/N。

关键词:压电陶瓷; 固相反应; $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$; 压电系数

中图分类号: TM282 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2008)04-0091-04

迄今为止, 在实用的压电材料中, PZT 系压电陶瓷占主导地位, 是由于其具有优良的铁电、压电和介电性能。众多人员都对 PZT 系压电陶瓷进行了广泛的研究^[1-5]。常规的 PZT 系压电陶瓷烧结温度高(1 200℃ - 1 300℃), PbO 挥发严重(其熔点为 880℃), 而 PbO 的挥发会导致配方偏离设计组份, 出现非铁电相 ZrO_2 , 使 PZT 的介电性能和压电性能恶化, 甚至样品变得松散多孔, 为防止或减少样品中 PbO 挥发, 常采用密封烧结, 加过量 PbO, 埋熟料粉, 加气氛片等方法, 但 PbO 添加过量多少, 对其性能又有着很重要的影响。 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 压电陶瓷处于准同型相界, 具有优越的介电性能和压电性能, 是人们普遍关注的压电材料, 为此, 本文研究了不同过量的 PbO 对 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 微观结构与介电、压电性能的影响, 实验结果得出了添加多少过量 PbO 能使得烧制时 PZT 压电陶瓷达性能达到最好。

1 实验

1.1 试样制备

陶瓷的制备采用常用的氧化物法, 以 PbO(99.99%)、 ZrO_2 (99.0%)、 TiO_2 (99.9%) 为原料, PZT 采用的配方为 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, 在此基础上掺入不同量的 PbO, 根据文献报道^[6-7], 确定 PbO 的掺杂量分别为 10% mol(PZT1)、5% mol(PZT2)、10% wt(PZT3)、5% wt(PZT4)。

其工艺过程大致为: 按不同的化学配比称好 PbO、 ZrO_2 、 TiO_2 , 在无水乙醇中混合, 氧化锆球作球磨介质, 并球磨 6 h 后干燥, 压块预烧, 预烧温度选为 850℃ 和 870℃, 粉碎二次球磨 8 h, 干燥后加成形剂 PVA, 压制成 $\Phi 10$ mm 的圆片, 排粘后, 并根据文献选取在 1 200℃ - 1 250℃ 下保温 2 h 密封烧结^[8], 试样被后, 在极化温度 110℃、极化场强 3 kV/mm 的条件下极化。

1.2 性能测试

采用排水法测量烧成密度, 电阻率用 HP4339A 来测量。晶相分析采用 XRD(Rigaku D/Max-2400, $\text{CuK}\alpha$, Japan), 显微形貌采用扫描电镜(JSM-6360, Japan)进行观测。介电常数和介电损耗用 HP4284A 来

收稿日期: 2007-11-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10474077)

作者简介: 陈江丽(1971-), 女, 讲师, 博士生, 陕西西安人, 主要从事铁电铁磁复合材料研究。

E-mail: cj1427@mail.xjtu.edu.cn

测量。介电温谱采用计算机控制的 HP4284 阻抗分析仪介电温谱测试系统来测量。极化后的试样放 24 h 后采用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪,测出压电常数 d_{33} 。

2 结果与讨论

2.1 晶相分析和显微结构

图 1 为预烧 850℃、烧结 1 250℃ 的 4 个样品的 X 射线衍射图,分析 X 射线谱,各种掺杂后的试样通过与 XRD 标准卡片(PCPDF33-0784)对照,基本生成 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 单相,均为钙钛矿结构,未出现恶化介电和压电性能的焦绿石相,因此 PbO 的过量没有改变材料的晶型。

图 2 为样品在烧结温度为 1 250℃ 的扫描电镜照片,PZT1 没有明显的晶粒,此时 PbO 过量较多时,呈现过烧现象,这是因为 PbO 熔点较低(880℃)而造成的,PZT3、PZT4 出现较多的孔洞,PZT2 (PbO 过量为 5% mol 时)晶粒发育较好,而且非常致密,粒径约在 2 μm - 5 μm 。

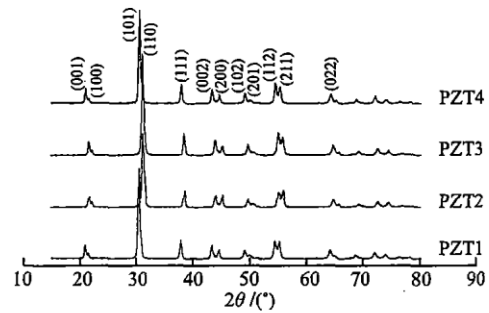
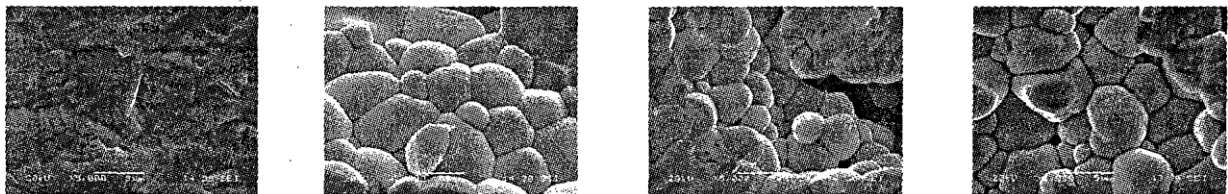


图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of PZT samples



(a) PZT1

(b) PZT2

(c) PZT3

(d) PZT4

图 2 样品的扫描电镜

Fig. 2 Scanning electron microscope of samples

2.2 不同烧结条件对样品密度的影响

表 1 为预烧温度 850℃, 870℃, 烧结温度分别为 1 200℃、1 250℃ 时 4 种样品的密度,可以看出这 4 种样品,总是在预烧温度为 850℃、烧结温度为 1 250℃ 时密度最大,说明此时的温度环境最好,成瓷效果最好。下面介绍的材料性能都是在预烧温度为 850℃、烧结温度为 1 250℃ 的情况下获得的材料。

表 1 不同样品的密度

Tab. 1 The density of samples

预烧温度/℃	烧结温度/℃	PZT1	PZT2	PZT3	PZT4
850	1 200	7.222	7.016	7.451	7.097
850	1 250	7.477	7.328	7.493	7.415
870	1 200	6.661	6.497	6.834	6.370
870	1 250	6.649	6.725	6.662	6.676

2.3 不同过量的 PbO 对 PZT 电阻率和压电系数的影响

不同过量的 PbO 对 PZT 电阻率的影响如表 2 所示,可以看出当 PbO 过量为 5% mol 时,电阻率最大,其电阻率为 $1.59 \times 10^9 \Omega \cdot \text{mm}$,这是因为 PbO 过量较多时,样品中会残存多余的 PbO,在高温的作用下会分解,出现多余的电荷,使电阻率降低,而 PbO 过量为 5% mol 时,从 SEM 照片也可知,材料的结构较为致密,基本没有气空,晶界分明,这也可以使电阻率增大。

表 2 不同样品的电阻率

Tab. 2 The DC resistivity of samples

样品	PZT1	PZT2	PZT3	PZT4
电阻率($\Omega \cdot \text{mm}$)	3.86×10^8	1.59×10^9	1.90×10^8	1.27×10^8

表 3 为预烧温度 850℃、烧结 1 250℃ 的不同过量的 PbO 对压电系数的影响,对表中数据进行比较,发现 PZT2 的压电系数最大(322 pC/N),而实验得到 PbO 不过量的 PZT 压电系数为 230 pC/N,这与文献报道一致^[9]。因此 PbO 适当的过量可以增加材料的压电系数。这是因为过量的 PbO 对 Pb 的挥发作了适当的补

偿,使结构中不会出现 Pb 缺位,因为这种 Pb 缺位在晶格场中形成两价的负电中心,容易俘获空穴,相当于在靠近价带顶部的禁带中形成受主能级,因此一般以 Pb 为主要成份的陶瓷,都具有 P 型(即空穴型)电导特性^[10]。要减少 Pb 缺位,在这里加入适当过量的 PbO,不仅不会引入杂相,而且对在准同型相界处的 PZT 化学计量比不会有太大的偏差,同时还补偿了 Pb 的挥发,因此压电系数会最大。

表3 不同样品的压电系数

Tab. 3 The piezoelectric content of samples

样品	PZT1	PZT2	PZT3	PZT4
d_{33} (pC/N)	243	322	265	284

2.4 不同样品的介电性能

表4为室温下不同样品的介电常数及介电损耗。可以看出 PbO 过量较多时, PbO 被熔化到试样中,出现过烧现象,晶粒发育不好,这一点在扫描电镜中可以得到证实,因此介电常数降低,损耗因子较大。PZT2 的样品的介电常数最高,损耗因子最小,再次证实了 PbO 过量 5% mol 最合适。

表4 不同样品的介电常数及介电损耗

Tab. 4 Dielectric constant and dielectric loss of samples

样品	介电常数	介电损耗
PZT1 (10% molPbO)	922	0.028 52
PZT2 (5% molPbO)	961	0.004 12
PZT3 (10% wtPbO)	913	0.007 39
PZT4 (5% wtPbO)	955	0.019 56

图3、图4为不同样品的介电温谱、介电损耗(测试频率为 1 000 kHz)从测量结果看,固态合成的各种不同的 PZT 样品其温谱特性基本一致:介电常数 ϵ' 从室温到 300℃ 区间随温度的变化较小,同时介电损耗 $\tan\delta$ 在该温度范围内也很小,且变化不大。说明不同过量 PbO 的 PZT 样品在测试温度较低时介电性能稳定,在较低的测试温度下, PbO 的不同含量对 PZT 的介电常数影响不大,与文献报道的基本一致^[11]。介电常数的峰值都是出现在 388℃ 附近,居里温度约为 $T_c = 388^\circ\text{C}$ 。只是在居里温度附近不同的样品(PZT1, PZT2, PZT3, PZT4)的相对介电常数不同,分别为:17 077, 22 606, 21 172, 23 036。

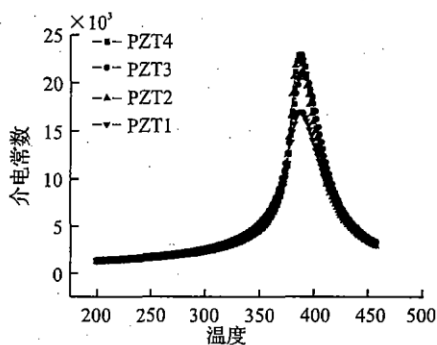


图3 介电常数随温度变化(测试频率 1 000 kHz)

Fig. 3 Variation of dielectric constant with temperature(1 000 kHz)

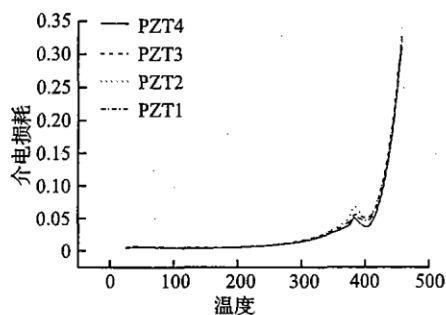


图4 介电损耗随温度变化(测试频率 1 000 kHz)

Fig. 4 Variation of dielectric loss with temperature(1 000 kHz)

3 结论

- 1) XRD 分析表明, PbO 过量并没有改变 PZT 压电材料的结构, 仍为钙钛矿结构;
- 2) SEM 表明, PbO 过量 5% mol 的 PZT, 结构致密, 晶粒发育较好;
- 3) 通过密度测试得到最佳烧结条件为 850℃ 预烧, 1 250℃ 终烧;
- 4) PbO 过量可以改善 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 陶瓷的性能, 当加入过量为 5% mol 时, PZT 材料的电阻率最大为 $1.59 \times 10^9 \Omega \cdot \text{mm}$, 压电常数 d_{33} 也是最大, 为 322 pC/N;

5) PbO 过量可以增加 PZT 的介电常数,减小损耗,当过量为 5% mol 时,介电常数最大,损耗最小。

参考文献:

- [1] HOUA Y D, ZHUA M K, WANG H, et al. Piezoelectric Properties of New MnO₂ Added 0.2 PZN - 0.8 PZT Ceramic[J]. Materials Letters, 2004, 58:1508 - 1512.
- [2] Kim Cheol Su, Kim Seong Kon, Lee Sang Yeol. Piezoelectric Properties of New PZT - PMWSN Ceramic [J]. Materials Letters, 2003, 57:2233 - 2237.
- [3] Gui Z L, Li L T, Gao S H, et al. Influence of the Calcining Temperature on the Sintering and Properties of PZT[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(3):386 - 391.
- [4] Guo Dong, Li Long Tu, Nan Ce Wen, et al. Modeling and Analysis of the Electrical Properties of PZT Through Neuralnetworks [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23:2177 - 2181.
- [5] 杜红亮, 裴志斌, 车俊, 等. PNW - PMS - PZT 压电陶瓷的制备及性能研究[J]. 空军工程大学学报:自然科学版, 2004, 5(4):83 - 87.
DU Hongliang, PEI Zhibin, CHE Jun, et al. A Study of Properties and Preparation for PNW - PMS - PZT Piezoelectric Ceramics[J]. Journal of Air Force Engineering University: Natural Science Edition, 2004, 5(4):83 - 87. (in Chinese)
- [6] Nasar R S, Cerqueira M. Experimental and Theoretical Study of the Ferroelectric and Piezoelectric Behavior of Strontium - doped PZT [J]. Journal of the European Ceramics Society, 2002, 22:209 - 218.
- [7] 陈聪. 掺杂 PZT 压电陶瓷材料的研制[J]. 陶瓷研究, 1996, 11(2):88 - 94.
CHEN Cong. The Study of the Doped PZT Piezoelectric Ceramic[J]. Ceramic Studies Journal, 1996, 11(2):88 - 94. (in Chinese)
- [8] 王华. Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 铁电陶瓷烧结工艺及性能研究[J]. 电子元件与材料, 2002, 21(10):1 - 3.
WANG Hua. Study on the Sintering Technology and Characteristics of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Ferroelectric Ceramic[J]. Electronic Components & Materials, 2002, 21(10):1 - 3. (in Chinese)
- [9] 崔万秋, 周玉琴, 陈国. PZT 及掺 La³⁺、Nb⁵⁺ PZT 的性能初探和态密度计算[J]. 武汉工业大学学报, 1996, 18(2):5 - 8.
CUI Wanqiu, ZHOU Yuqin, CHEN Guo. Study on Properties and DOS Calculation of PZT and La³⁺、Nb⁵⁺ Doped PZT[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1996, 18(2):5 - 8. (in Chinese)
- [10] 张德颖, 章秀淦, 郭太良, 等. 锆钛酸铅陶瓷的烧结性能[J]. 福州大学学报:自然科学版, 1999, 27(6):42 - 44.
ZHANG Deying, ZHANG Xiugan, GUO Tailiang, et al. Sintering Behavior of Lead Zirconate Titanate Ceramic[J]. Journal of Fuzhou University: Natural Science, 1999, 27(6):42 - 44. (in Chinese)
- [11] Kong L B, Ma J, Huang H T, et al. Lead Zirconate Titanate Ceramics Derived From Oxide Mixture Treated by a High - energy Ball Milling Process[J]. Materials Letters, 2001, 50:129 - 133.

(编辑:徐楠楠)

The Effect of PbO on Properties of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Ceramics

CHEN Jiang - li, WANG Bin - ke

(Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

Abstract: The piezoelectric ceramics Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) are prepared by traditional solid - synthesis. The Effect of PbO on Properties of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Ceramics are studied. The effect of PbO in different content on phase structure and microstructure of PZT ceramics are investigated by X - ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The phase structure of PZT will not be affected by PbO (perovskite) in excessive content. When the content of PbO is more excessive, the phenomena of over sintering and pore will appear. PZT + 0.5mol PbO is optimized crystal. The density、dc resistivity、piezoelectric and dielectric properties are measured. The results show that the optimum composition is PZT + 0.5% molPbO which have good dielectric and piezoelectric characteristics by pre - sintering at 850°C and sintering at 1 250°C. The maximum value of piezoelectric constant d₃₃ is found to be 322 pC/N.

Key words: piezoelectric ceramics; solid - synthesis; Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃; piezoelectric constant