文章编号:1007 - 4252(2024)04 - 0004 - 213　　DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0030

低强场损耗 PZT 基压电陶瓷的制备及性能研究

邓俊涛[1,2],褚涛[1,2*],钟敏[1],张珍宣[1,2]

(1.贵州振华红云电子有限公司,贵州贵阳 550018;2.中国振华(集团)新云电子元器件有限责任公司,贵州贵阳 550018)

摘要:本文系统的研究了 Nb、Mg、Ce、Al、Yb 元素掺杂对二元系大功率压电陶瓷材料 $Pb_{0.97}Sr_{0.03}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$+0.5 mol% $CaFeO_{5/2}$相结构、压电性能、介电损耗、强场介电损耗、居里温度等的影响。XRD 显示所有陶瓷为纯钙钛矿结构,不同掺杂元素晶胞参数略有变化,陶瓷的压电常数、晶粒尺寸、机械品质因数和强场介电损耗则随掺杂元素的不同有较大变化,在 Mg 元素掺杂时,制备的压电陶瓷综合性能最佳,具体参数如下:T_c=323 ℃,ε_r=1075,tanδ=0.21%,tanδ=0.33%@400V/mm,k_p=0.59,d_{33}=264 pC/N,Q_m=1263。

关键词:压电常数;低强场损耗;大功率;机械品质因数

中图分类号:TM282　　**文献标识码**:A

Preparation and Properties of PZT-based Ceramics with Low Dielectric Loss at High Electric Field

DENG Juntao[1,2], CHU Tao[1,2*], ZHONG Min[1], ZHANG Zhenxuan[1,2]

(1. Guizhou Zhenhua Hongyun Electronics Co., Ltd, Guiyang, 550018, China;
2. Guizhou Zhenhua electronic information industry technology research Co., Ltd, Guiyang, 550018, China)

Abstract: $Pb_{0.97}Sr_{0.03}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$+0.5mol% $CaFeO_{5/2}$+M piezoelectric ceramic (abbreviated as PZT-CaFe-M) were synthesized by traditional solid-state reaction method, in which M is Nb, Mg, Al, Ce, Yb. The effects of M on phase structure, dielectric, piezoelectric properties, dielectric loss at high electric field, curie temperature of the ceramics were investigated in detail. The X-ray resulted that PZT-CaFe-M ceramics are a pure perovskite structure without any other second phases, but the cell parameters changed slightly with different elements doped. The piezoelectric constant, grain size, mechanical quality factor and dielectric loss at high electric field of the ceramics changed vary greatly with the doping elements. The piezoelectric ceramics with Mg doped exhibited the favorable electrical properties, which were listed as follows: T_c=323 ℃, ε_r=1075, tanδ=0.21%, tanδ=0.33%@400V/

收稿日期:2024-05-13;　　**修订日期**:2024-07-18

基金项目:贵州省工信厅科技创新项目(202312).

作者简介:邓俊涛(1986-),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为压电陶瓷材料、电容器制造等.

通信作者:褚　涛(1986-),男,硕士研,高级工程师,主要研究方向为压电陶瓷材料与元器件(Email:csuchutao@163.com).

mm, k_p = 0.59, d_{33} = 264 pC/N, Q_m = 1263.

Key words: piezoelectric constant; low dielectric loss at high electric field; High power; mechanical quality factor

0 引言

压电陶瓷是一类将机械能和电能相互转化的信息功能材料,广泛应用于超声传感系统、压电变压器系统、医学成像系统、水下探测系统、压力及加速度传感器系统、驱动电源系统等多个方面[1-6]。其中水下探测用的大功率换能器具有高的逆压电效应和耐高压性,从而在高压下产生大的弹性应变,产生大发射功率。同时,大功率压电陶瓷需要有低强场介电损耗,降低换能器高电压发热现象,应具有良好的温度和时间稳定性[7-8]。

目前,国内外对大功率压电陶瓷的研究主要以改性 PZT 为主,如 PMnN - PNiN - PZT[9]、PMnN - PZT[10]、PZnN - PMnN - PZT[11]、Sm/Mn - PMgN - PZT[12]等。虽然三元-四元系 PZT 基压电陶瓷能满足较高的机械品质因数和大的压电常数,但其介电损耗依旧达不到理想值,并且其强场损耗研究较少;而且其矫顽场较低,在高压下工作易产生退极化现象,导致性能恶化,不易在大功率下使用。

因此本文在对传统二元系 $Pb_{0.97}Sr_{0.03}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$+0.5mol% $CaFeO_{5/2}$进行离子掺杂研究,研究 Nb、Mg、Ce、Al、Yb 元素对 PZT-CaFe 电学性能尤其是介电损耗和强场损耗的影响规律,得到更利于大功率应用的压电陶瓷材料。

1 实验

1.1 样品的制备

采用传统固相反应法制备掺杂 $Pb_{0.97}Sr_{0.03}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$+0.5mol% $CaFeO_{5/2}$+xwt% M(PSZT-CaFe-M)压电陶瓷,其中 x 的值为 0.6,掺杂元素 M 分别为 Nb、Mg、Ce、Al、Yb。以 Pb_3O_4、$SrCO_3$、ZrO_2、TiO_2、$CaCO_3$、Fe_2O_3、Nb_2O_5、MgO、CeO_2、Al_2O_3、Yb_2O_3为原料,按照化学计量配比称量,以纯水和锆球为介质在行星式球磨机中球磨 8 小时后烘干,在 920 ℃预烧结 2 小时,然后重新球磨 8 小时后烘干,加入 5% 的 PVA 作为粘结剂进行造粒,压片,然后在 550 ℃排胶后在 1250 ℃ ~1280 ℃烧结 2 小时得到致密的压电陶瓷。

1.2 性能表征

将烧结好的样品磨成粉末,采用日本 Rigaku XRD(Cu Kα 射线,λ = 0.1541 nm,在 10° ~80°以步长 0.02°连续扫)对样品进行物相分析;将烧结好的压电陶瓷片镀银、烧银后,以 3.5 kV/mm 的电场极化 30 分钟,极化温度 90 ℃,然后用 ZJ-6A 测量压电常数;用 HP4194 测试样品的容量、损耗、机械品质因数和机电耦合系数;用 Q37 高压电桥测试样品的强场损耗;用计算机控制 WK6500B 系统分析仪测量样品的介电温谱;用 Phenom ProX 扫描电镜分析样品的形貌。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

图 1 为 PSZT-CaFe-M 体系的 XRD 图谱,样品均为钙钛矿结构,没有检测到其它杂相,同时 Mg 掺杂(110)峰右移,晶格常数变大。

为了进一步研究 PSZT-CaFe-M 陶瓷的三方相和四方相转变规律,对 2θ = 45°周围的衍射峰放大,详细研究了(002)峰和(020)/(200)峰的分布情况。

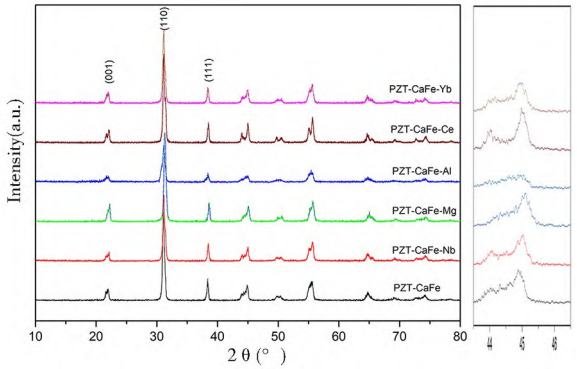
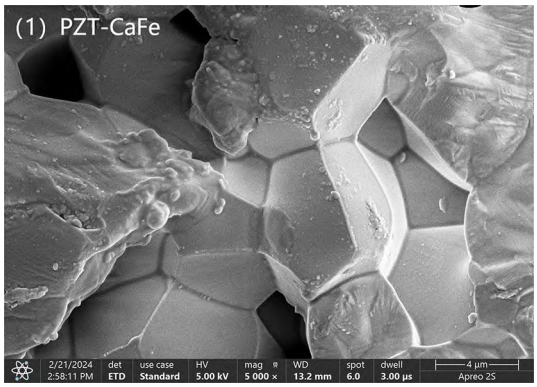
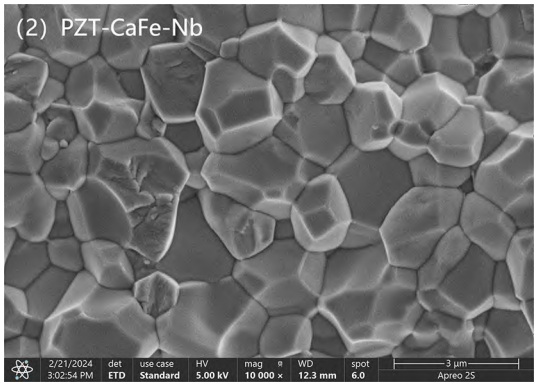


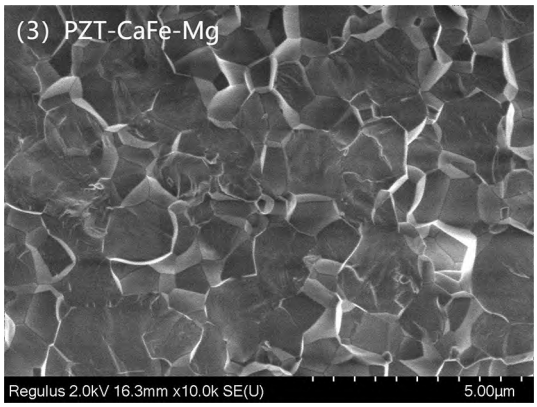
图 1 PSZT-CaFe-M 压电陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of PSZT-CaFe-M ceramics

根据钙钛矿的晶体特征[13],三方相时(200)峰处衍射图谱为单峰,晶格参数相同;四方相时,由于晶胞参数变化,a=b≠c,使(200)峰劈裂为 2 个峰,即(002)峰和(020)/(200)峰,且(002)峰的衍射强度是(020)/(200)峰的二分之一;而在准同型相界(MPB)处,三方相与四方相共同存在,其 XRD 图谱有三个峰[14,15]。就如图 1 中所示,掺杂元素的不同,各峰的比例也不同,但都为三四方相共存结构,其中 Ce 掺杂的三方相最少。







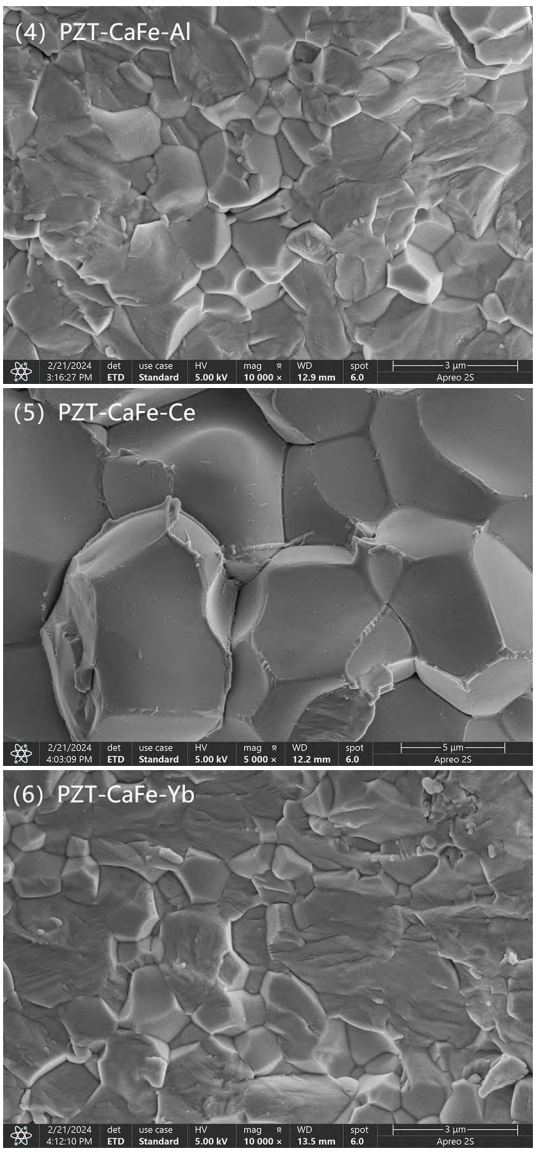


图 2　PSZT-CaFe-M 陶瓷的扫描电镜分析图

Fig. 2 SEM micrographs of the fracture surface of PSZT-CaFe-M ceramics

PSZT-CaFe-M 陶瓷断面的 SEM 分析图如图 2 所示。从图可知,未掺杂元素和掺杂 Ce 元素陶瓷的晶粒偏大,其中未掺杂元素陶瓷晶粒约 8 μm,掺杂 Ce 元素陶瓷晶粒 10 μm,这是因为 Ce 在这里更偏向于软性掺杂,使陶瓷晶粒增大。掺杂 Nb、Mg、Al、Yb 都不同程度的使压电陶瓷晶粒变小,晶粒大小在 3 μm 以内,其中 Mg 掺杂的陶瓷晶粒更在 2 μm 以内,晶粒结合致密,机械强度高。

2.2 压电性能和介电性能

PSZT-CaFe-M 陶瓷的介电温谱曲线如图 3 所示,从图中可知,掺杂元素对材料的居里温度 T_c 影响不大均在 325 ℃左右,因为所有掺杂元素均为非化学计量掺杂,而且掺杂量很少,进入晶格间隙中起到扎钉作用,影响的晶粒大小和致密性,不进入晶格结构内,不使晶格产生畸变,因此对居里温度的影响较小。

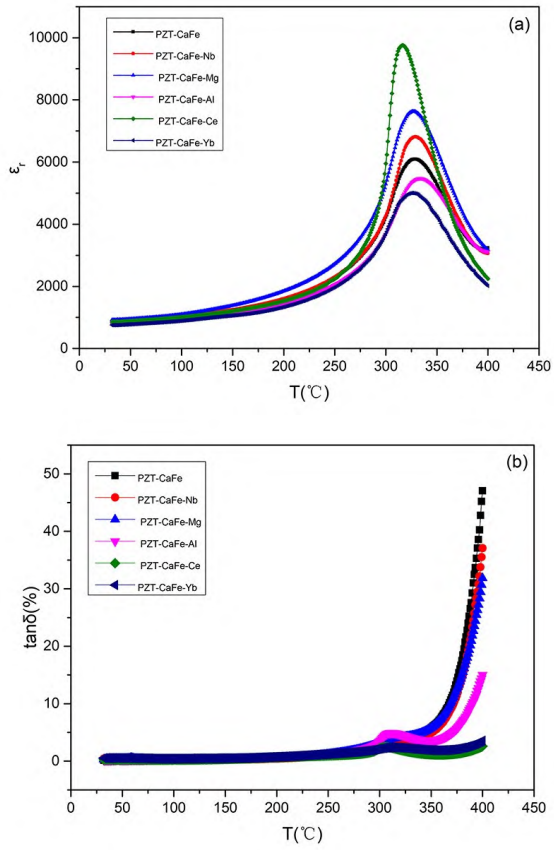


图 3 PSZT-CaFe-M 陶瓷在 100 kHz 下的介电温谱

Fig. 3 Temperature dependence of dielectric permittivity (ε_r) and dielectric loss @100kHz of PSZT-CaFe-M ceramics

PSZT-CaFe-M 陶瓷的机械品质因数 Q_m、介电常数 ε_r、压电常数 d_{33}、机电耦合系数 k_p 如图 4 所示,可以看元素掺杂均使压电陶瓷的压电常数 d_{33} 增加,Yb 掺杂的压电活性最高,同时其机械品质因数最低,这是因为随着掺杂元素的变化,造成陶瓷中晶粒大小的变化,随着晶胞增大,晶格产生畸变,畴壁运动容易,内摩擦减少,材料极化容易,Q_m 值增大,但是晶胞过大,晶粒间隙逐渐增多,Q_m 值减小。

图 4 中还显示了掺杂元素对机电耦合系数 k_p 与介电常数 ε_r 的影响,可以看到 Yb 的掺杂使陶瓷的介电常数升高,因为 Yb 掺杂可以使陶瓷中形成铅空位,又可以抑制陶瓷晶粒长大,提高陶瓷的致密性,使其介电常数和压电常数增大;Mg 掺杂的压电陶瓷晶粒均匀,细小致密,其机电耦合系数、压电常数、机械品质因数都较高。

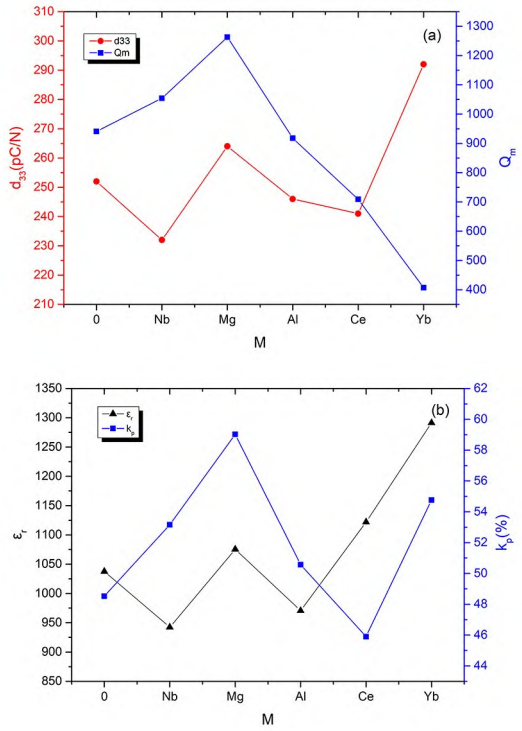


图 4 PSZT-CaFe-M 陶瓷的机械品质因数 Qm、压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p、介电常数 ε_r

Fig. 4Piezoelectric coeffificient d_{33}, mechanical quality factor Qm and dielectric constant ε_r, electromechanical coupling coefficient k_p of PSZT-CaFe-M ceramics

图 5 呈现出了 PSZT-CaFe-M 陶瓷的介电损耗和强场介电损耗,掺杂 Nb、Mg、Al、Ce 都使压电陶瓷的介电损耗降低,且保持在 0.30% 以下;同时对各个陶瓷在 400 V/mm 下的强场损耗进行了测试,发现掺杂 Nb、Mg、Al 的陶瓷损耗较低,其中 Mg 掺杂的最低,为 0.33%,Ce 掺杂虽然降低了低电场损耗,但在强场下损耗反而比不掺杂要高,这是因为 Ce 为“两性掺杂”,在强场下损耗较大。压电陶瓷的强场损耗随外电场增大而升高,这是因为随着外加电场的升高,压电陶瓷畴之间的转向更加剧烈,畴壁之间摩擦变大,损耗变大。

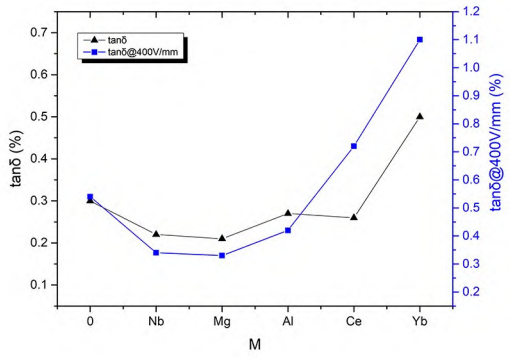


图 5　PSZT-CaFe-M 陶瓷的介电损耗 tanδ 和强场损耗 tanδ @400V/mm

Fig. 5 Dielectric loss tanδ and Dielectric loss tanδ@400V/mm of PSZT-CaFe-M ceramics

其中 Mg 的掺杂使陶瓷的介电损耗和强场损耗都出现了降低,而且压电常数也较高,主要原因是 Mg^{2+}离子的离子半径(0.072 nm)和 Ti^{4+}的离子半径(0.060 nm)与 Zr^{4+}的离子半径(0.072 nm)相近,容易取代 Ti 的 Zr 的位置,起着受主杂质的作用,随着 Mg 进入钙钛矿的 B 位,代替 Zr 和 Ti 离子,为了使晶胞保持电价平衡,必须形成带负电的氧空位,同时氧空位出现以后,会使晶胞产生收缩,使电畴壁运动比之前困难,从而提高材料的机械品质因数,降低材料的介电损耗和强场损耗;同时,硬性添加物在在固溶体中的溶解度有限,多余的添加物在结晶过程中被排斥到晶格以外,最后聚集在晶界附近,使的晶界附近的成为偏离了晶体的化学配比,抑制了晶粒的继续生长,提高了陶瓷的致密性,同时通过 SEM 图可以看到,掺杂了 Mg 离子的晶粒大小均匀,没有气孔,晶界间结合力高,为穿晶断裂,而未掺杂陶瓷气孔率高,晶粒尺寸较大,且大小一致性差,因此晶粒的改变也降低了材料的强场损耗。

表 1 是掺杂不同元素的 PSZT-CaFe-M 陶瓷电参数,掺杂了 Mg 元素的压电陶瓷的强场损耗 tanδ、机电耦合系数 k_p、压电性能 d_{33}等参数优异,适合用做大功率压电换能器。

表 1　PSZT-CaFe-M 陶瓷的电参数比较

Table1 The piezoelectric properties of PSZT - CaFe - M piezoelectric ceramics

No.	M-doped	ε_r	k_p(%)	Q_m	d_{33} (pC/N)	tanδ (%)	tanδ @400V/mm(%)
1	No	1037	48.52	941	252	0.30	0.54
2	Nb-doped	942	53.16	1054	232	0.22	0.34
3	Mg-doped	1075	59.02	1263	264	0.21	0.33
4	Al-doped	970	50.57	918	246	0.27	0.42
5	Ce-doped	1120	45.90	759	241	0.26	0.72
6	Yb-doped	1291	54.76	407	292	0.50	1.10

3　结论

采用固相法制备了 PZT 压电陶瓷,研究了掺杂不同元素对陶瓷介电常数、强场损耗及压电常数等的影响,并对陶瓷微观结构、强场介电损耗、压电常数等进行了表征。结果表明,掺杂 Mg 的陶瓷压电常数高,介电损耗低,强场损耗低,其最优性能为:T_c =323 ℃, ε_r = 1075, tanδ = 0.21%, tanδ = 0.33% @ 400V/mm, k_p = 0.59, d_{33} = 264 pC/N, Q_m = 1263,满足大功率压电陶瓷的应用要求,在大功率弯张换能器及超声换能器中具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1]李 丽,何 宏,林玉池. 压电陶瓷在光纤光栅传感解调中的应用[J]. 压电与声光,2010,32(6):942-945.

[2]莫喜平. 功能材料及其应用于换能器技术的研究进展[J]. 物理,2009,38(3):149-156.

[3]石 维,朱建国,肖定全等. 基于 BGSPT 压电陶瓷的高温加速度传感器[J]. 压电与声光,2013,35(4):549-551.

[4]侯育冬,高 峰,朱满康等. 压电变压器用陶瓷材料的成分设计[J]. 电子元件与材料,2003,22(11):16-20.

[5]朱 婷. 一种压电陶瓷微位移器驱动电源研究[J]. 电子科技,2016,25(9):13-16.

[6]孔凡国,陈然然,段文科. 高频医用超声换能器的研究现状及发展趋势[J]. 功能材料与器件,2015,21(5):133-139.

[7]张卫珂,张敏,尹衍升. 材料的压电性及压电陶瓷的应用[J]现代技术陶瓷,2005,1:38-41.

[8]廖擎玮,陈小随,郭 栋. 功率型压电陶瓷的分类及研究进展[J]. 应用声学,2013,32(6):508-513.

[9]Zongzheng Du, Chunlin Zhao, Hao-Cheng Thong etal. Effect of MnCO3 on the electrical properties of PZT-based piezoceramics sintered at low temperature[J], Journal of Alloys and Compounds, 2019, 801:27 - 32.

[10]刘亚威. 铌锰—锆钛酸铅压电陶瓷材料的研究[D]. 天津大学硕士学位论文,2009.

[11]So-Won Kim, Hee-Chul Lee. Development of PZN-PMN

–PZT Piezoelectric Ceramics with
High$_{33}$ and Qm Values[J]. Materials, 2022, 15(7070): 1–12.

[12] Chao Wang, Li Ning, Qi Li, etl. Sm_2O_3 and MnO_2 codoped PMN – PZT ceramics with both high mechanical quality factor and piezoelectric properties[J]. Ceramics International, 2023, 49: 21155–21160.

[13] ZHANG H, LI N, LI K, et al. Structural stability and formability of ABO(3) – type perovskite compounds[J], Acta Crystal lographica Section B, 2007, 63(6): 812 – 818.

[14] YUAN J, WANG D W, LIN H B, et al. Effect of ZnO whisker content on sinterability and fracture behaviour of PZT piezoelectric composites[J], Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(1): 123 – 128.

[15] HAO H, ZHANG S J, LIU H X, et al. Dielectric, piezoelectric, and electromechanical properties of morphotropic phase boundary compositions in the $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ – $PbZrO_3$ – $PbTiO_3$ ternary system[J], Journal of Applied Physics, 2009, 105(2): 024104 – 024106.