文章编号: 1007 - 4252(2020)03 - 0003 - 213

高压电常数 PZT-PNN-PSN-PMW 压电陶瓷的制备及性能研究

褚 涛[1,2],王安玖[1*],张元松[1],何婧[1],王学杰[2],张静[1],张珍宣[1],张田才[1]
(1.贵州振华红云电子有限公司,贵州 贵阳 550018; 2.贵州振华电子信息产业技术研究有限公司,贵州 贵阳 550018)

摘要: 随着采用传统的固相反应制备了 $Pb_{0.92}Sr_{0.08}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.96-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x(Sb_{1/3}Nb_{2/3})_{0.03}(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.01}O_3$压电陶瓷(简称 PZT-PNN-PSN-PMW)。通过 XRD、SEM、阻抗分析仪等研究了 PNN 含量对陶瓷相结构、显微结构、介电性能和压电性能的影响。结果表明,制备出了纯钙钛矿结构的 PZT-PNN-PSN-PMW 压电陶瓷,随着 PNN 含量的减少,其相结构由三方相向四方相转变。当 x=0.2 时,在 1280℃烧结的压电陶瓷具有最优的电学性能,其压电常数 d_{33}、机电耦合系数 k_p、介电常数 ε_r、居里温度 T_c 分别为电学性能为: 1035pC/N、83.4%、7895 和 122℃.

关键词: 传统固相反应; 压电陶瓷; 相结构; 介电性能。
中图法分类号: TM282 **文献标志码:** A

Microstructure and Enhanced Piezoelectric Properties of PZT-PNN-PSN-PMW Ceramic

CHU Tao[1,2], WANG Anjiu[1], ZHANG Yuansong[1], HE Jing[1], WANG Xuejie[2], ZHANG Jing[1], ZHANG Zhenxuan[1], ZHANG Tiancai[1]
(1.Guizhou Zhenhua Hongyun Electronics Co., Ltd, Guiyang,550018,China; 2.Guizhou Zhenhua Electronic Information Industry Technology Research Co., Ltd, Guiyang,550018,China)

Abstract: $Pb_{0.92}Sr_{0.08}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.96-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x(Sb_{1/3}Nb_{2/3})_{0.03}(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.01}O_3$ piezoelectric ceramic (abbreviated as PZT-PNN-PSN-PMW) were synthesized by traditional solid-state reaction method. The effects of PNN content on phase structure, dielectric, piezoelectric properties of the ceramics were investigated in detail. The X-ray resulted that PZT-PNN-PSN-PMW ceramics are a pure perovskite structure without any other second phases, and their crystals structure transform from rhombohedral to tetragonal with decreasing PNN content. The piezoelectric ceramics with x=0.2 sintered at 1280℃ exhibited the favorable electrical properties, which were listed as follows: $d_{33}=1035$pC/N, $k_p=83.4\%$, $\varepsilon_r=7895$, $T_c=122$℃.

Key words: traditional solid-state, piezoelectric ceramics, phase structure, electrical properties.

收稿日期: 2020-05-18; **修订日期:** 2020-06-24

作者简介: 褚涛(1986-),男,硕士,工程师,主要研究方向为压电陶瓷与器件(Email: csuchutao@163.com).
通信作者: 王安玖(1971-),男,本科,工程师,主要研究方向为铁电功能材料(Email: 554032895@qq.com).

0 引 言

Pb(Zr,Ti)O_3(PZT)压电陶瓷由于具有良好的机械能与电能转换能力,被广泛应用于如超声传感器、压电致动器、压电变压器、压电电声器件等各个领域[1-5]。随着电子器件向小型化、智能化的发展,对压电陶瓷的性能提出了越来越高的要求,如高压电常数、高介电常数和高机电耦合系数等。目前,压电致动器和压电泵等压电器件为了得到大的位移量已经采用叠层结构,但叠层结构导致器件容易电击穿,其可靠性降低,然而对于压电致动器等高位移和压电传感器等高灵敏度方面的应用,必须要求高的压电常数和高的介电常数,因此开发高压电常数和高介电常数压电陶瓷一直是研究人员的追求。为了满足上述需求,研究人员开发出了性能优异的三元甚至四元压电陶瓷,如 PMW-PNN-PZT、PZN-PZT、PMN-PSN-PZT、PZN-PNN-PSN-PZT、PYN-PMN-PT 等[6-10]。蔡晓峰等[11]研究了 PZN-PNN-PZT 体系,其介电常数高达 7000,压电常数约为 800pC/N,戴昭波等[12]研究了 A 位多元素掺杂的 PSN-PZT 系压电陶瓷,其介电常数高达 6855,压电常数为 980pC/N,Yohachi 等[13]研究了 PSN-PMN-PNN-PBSZT 系压电陶瓷,其介电常数高达 5500,压电常数为 850pC/N。通过以上研究发现,PZT-PNN 和 PZT-PSN 体系均有高压电常数和介电常数,而 PMW 的掺杂,可以提高其陶瓷的致密性,因此本文采用传统固相合成法制备了 $Pb_{0.92}Sr_{0.08}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.96-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x(Sb_{1/3}Nb_{2/3})_{0.03}(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.01}O_3$(PZT-PNN-PSN-PMW)压电陶瓷,系统研究了 PNN 含量对 PZT-PNN-PSN-PMW 压电陶瓷的压电性能、微观结构和介电性能的影响。

1 实 验

1.1 样品的制备

采用传统固相反应法制备 $Pb_{0.92}Sr_{0.08}(Zr_{0.38}Ti_{0.52})_{0.96-x}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_x(Sb_{1/3}Nb_{2/3})_{0.03}(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.01}O_3$(PZT-PNN-PSN-PMW)压电陶瓷,其中 x 的值为 $0.18 \leqq x \leqq 0.22$。以 Pb_3O_4、$SrCO_3$、NiO、Nb_2O_5、Sb_2O_3、MgO、WO_3、ZrO_2、TiO_2为原料,按照化学计量配比称量,以无水乙醇和锆球为介质在南大 QM-3SP2 行星式球磨机中球磨 8 小时后烘干,压片,在 880℃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 1280℃烧结 2 小时得到致密的 PZT-PNN-PSN-PMW 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=0.1541nm,在 20°~80°以步长 0.02°连续扫)对样品进行物相分析;将镀银的样品在 2.0kV/mm 的电场下在 75oC 极化 30 分钟后,用 ZJ-6A 型准静态 d_{33}测量仪测量样品的压电系数;用 HP4194 测试样品的容量、损耗、机械品质因数和机电耦合系数;用计算机控制 WK6500B 系统分析仪测量样品的介电温谱;用荷兰飞纳的 Phenom ProX 扫描电镜分析了其形貌结构。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

图 1 为 PZT-PNN-PSN-PMW 体系的 XRD 衍射图谱,对比 PZT 的标准 PDF 卡片(14-0031)可知,所有的样品均呈现为单一的钙钛矿结构,没有检测到焦绿石等杂相,随着 PNN 含量的变化,材料在 2θ=45°的衍射峰也发生了变化。

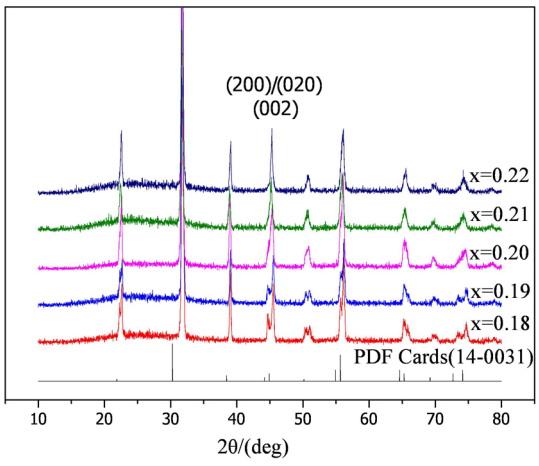


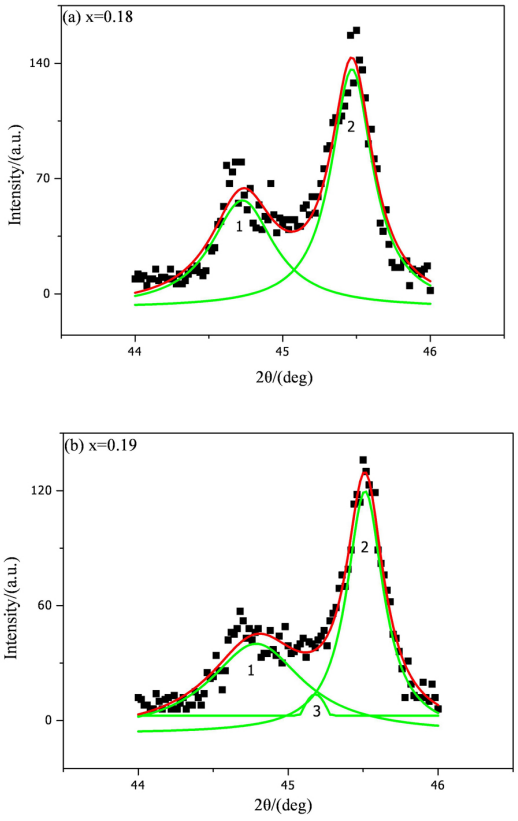
图 1 PZT-PNN-PSN-PMW 压电陶瓷的 XRD 图谱

Figure 1. X-ray powder diffraction patterns of PZT-PNN-PSN-PMW ceramics

为了进一步研究 PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷三方相与四方相的转变,对 2θ=45°附近的衍射峰进行

了拟合,详细研究了(200)/(020)峰和(002)峰的情况,实验样品的衍射峰分布如图 2 所示。

根据钙钛矿结构的晶体特征[14],当其为三方相的时候,由于其(200)峰处的晶格参数相同,其衍射图谱只有一个单峰;当其为四方相时,由于 $a=b\neq c$,导致其在(200)峰处分裂为 2 个峰,即(200)/(020)峰和(002)峰,且(200)/(020)峰的强度是(002)峰的两倍,其衍射图谱有两个峰。因此在压电陶瓷的准同型相界(MPB)处,由于三方相四方相共存,其衍射图谱存在三个峰[15,16]:三方相的一个峰和四方相的两个峰。就如图 2 中所示,随着 PNN 含量的减少,其(200)峰由一个分裂为 3 个,其结构由三方相向四方相过度,当 $x=0.22$ 时,为三方相结构,$x=0.18$的时候为四方相结构,在 $x=0.19\sim0.21$ 之间,三方相与四方相共存,为 PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷的 MPB 区域。由上可知,随着 PNN 含量的增加,材料向三方相转变,这是因为 Ni^{2+}的半径为0.069nm,Nb^{5+}的半径为 0.064nm,均小于 Ti^{4+}的半径 0.068nm 与 Zr^{4+}的半径 0.079nm,因此在取代钙钛矿结构的 B 位时,引起晶格收缩,使得 B 位 Ti^{4+}与 Zr^{4+}的移动距离减小,c 轴相对缩短,容易形成三方相[17]。



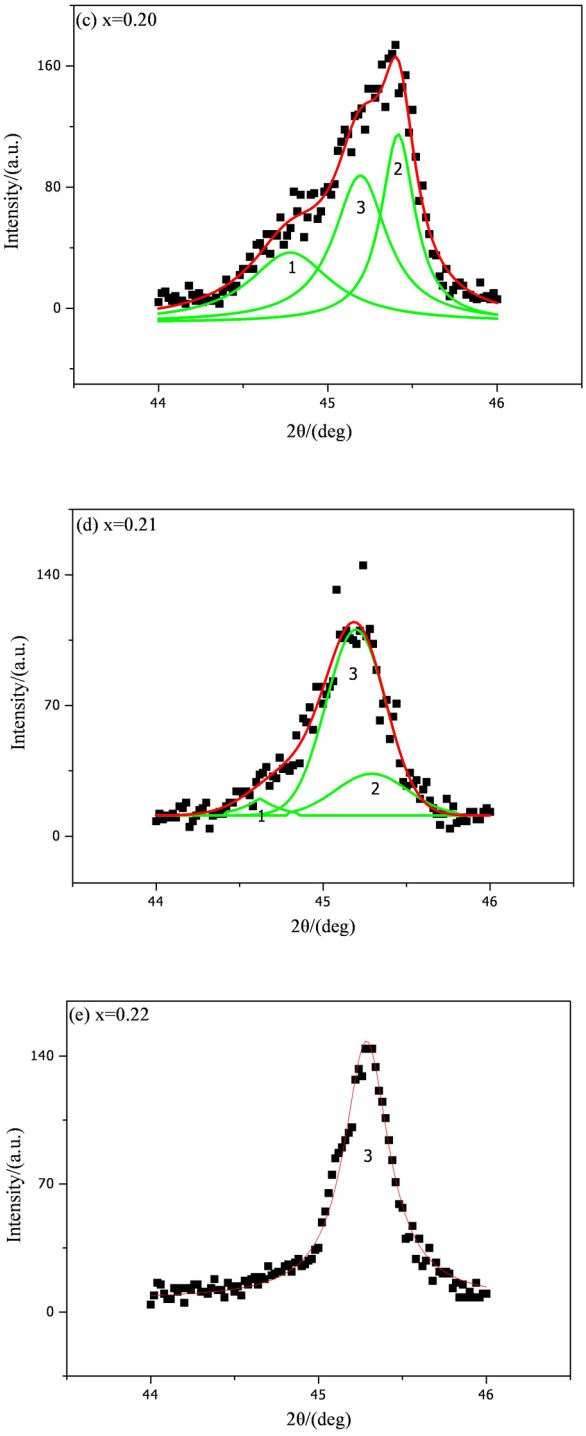


图 2　PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷的(200)峰的洛伦兹拟合(峰 1 和峰 2 为四方相,峰 3 为三方相)

Fig 2 Pseuocubic (200) reflections of PZT-PNN-PSN-PMW ceramics, which were fitted by the Lorentz functions (peaks 1 and 2 representing the tetragonal phase and peak 3 corresponding to the rhombohedral phase)

PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷断面的 SEM 分析图如图 3 所示。从图可知，随着 PNN 含量的增加，陶瓷的晶粒尺寸轻微减小，在 x = 0.18 时约为 6 微米，而在 x = 0.21 时约为 2μm。同时 PNN 的掺杂，使样品的晶粒尺寸大小不均，出现较多不规则气孔，其体积密度降低。

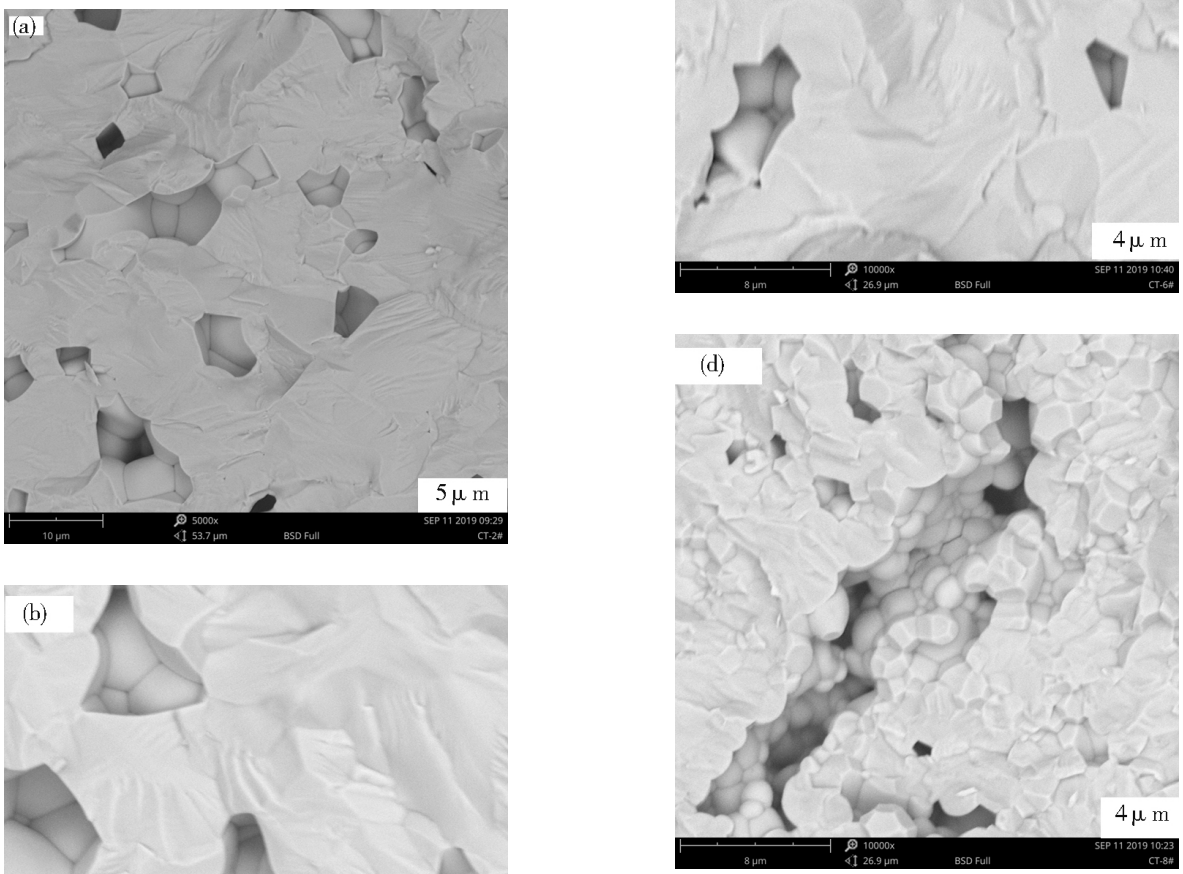


图 3 PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷的扫描电镜分析图：(a) x = 0.18，(b) x = 0.19，(c) x = 0.20，(d) x = 0.21

Fig. 3 SEM micrographs of the fracture surfaceof PZT-PNN-PSN-PMW ceramics. (a) x = 0.18, (b) x = 0.19, (c) x = 0.20, (d) x = 0.21

2.2 压电性能和介电性能

PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷的介电温谱如图 4 所示，从图中可知，所有样品的介电峰都显示出频率色散现象，表现出典型的弛豫行为[18]。

PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷的压电性能和介电性能如图 5 所示，随着 PNN 含量的减少，陶瓷相结构向 MPB 区移动，其压电常数 d_{33}、介电常数 ε_r、机电耦合系数 k_p 先增大，后减小，其居里温度 T_c 则随着 PNN 含量的增加而降低，这是因为 PNN 在室温下为立方相结构，其居里温度为 -120℃，所以随着 PNN 含量的增加，体系居里温度降低。当 x = 0.2 时，为准同形相界(MPB)，PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷具有最优的性能，其压电常数 d_{33}、机电耦合系数 k_p、介电常数 ε_r、居里温度 T_c 分别为：1035pC/N、83.4%、7895 和 122℃. 在 MPB 区压电性能最好的原因是三方相和四方相耦合而使其极化率增加，这

与傅[19]的极化旋转理论是一致的。

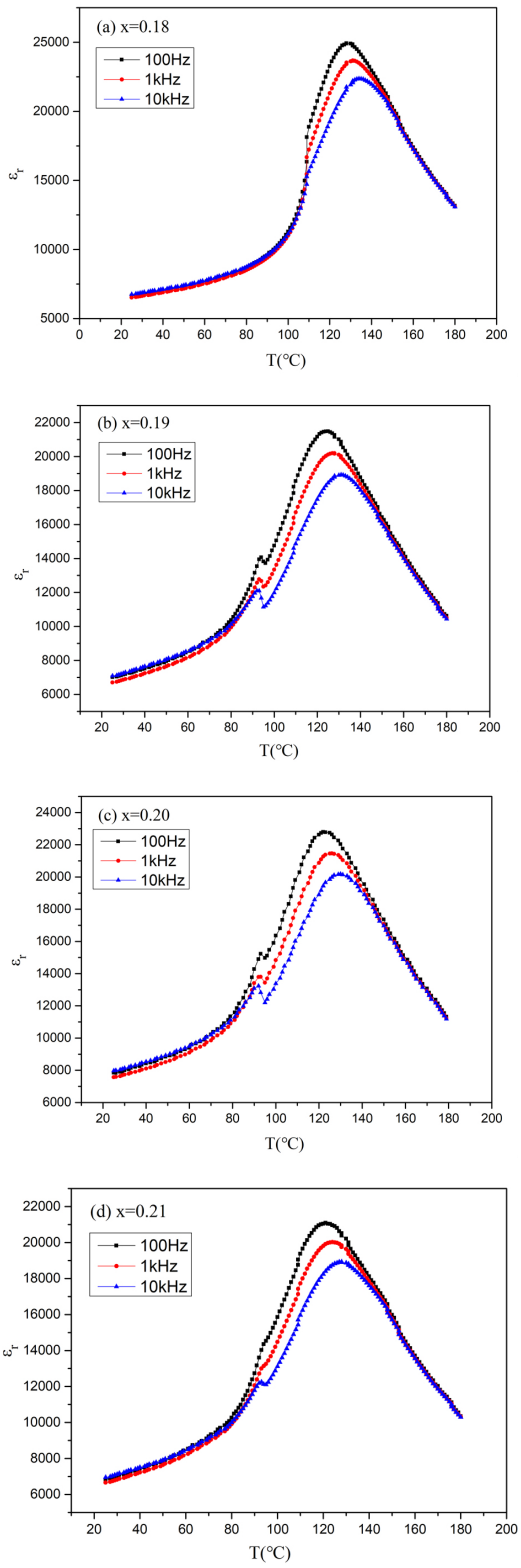


图 4　PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷的介电温谱

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric permittivity (ε_r) of PZT-PNN-PSN-PMW ceramics

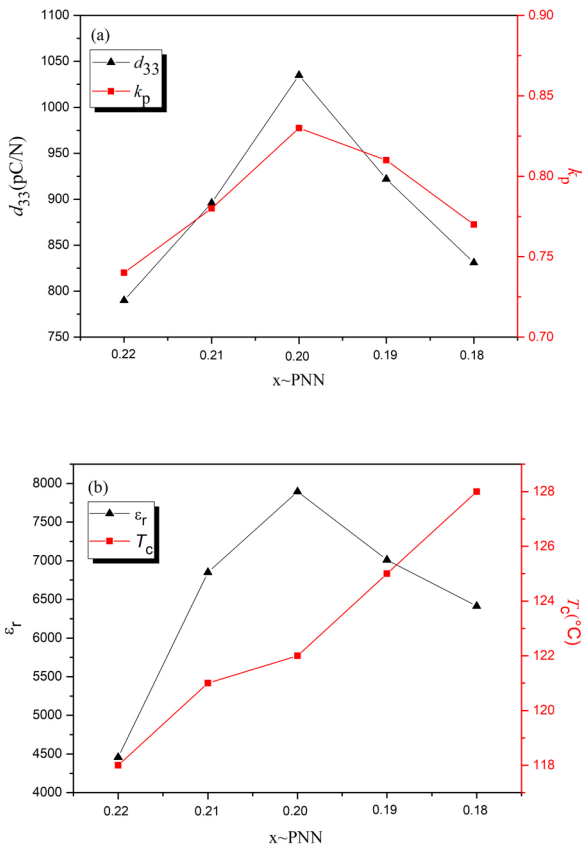


图 5　PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷的(a) 压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p,(b) 介电常数 ε_r 和居里温度 T_c

Fig. 5 (a) Piezoelectric coeffificient d_{33} and electromechanical coupling coefficient k_p and (b) dielectric constant (ε_r) and curie temperature T_c of PZT-PNN-PSN-PMW ceramics

3　结　论

采用传统固相反应法制备了 PZT-PNN-PSN-PMW 压电陶瓷,并对其结构、压电常数、机电耦合系数、介电性能等进行表征和讨论,得到以下结论:

1.在 PNN 含量 x = 0.19 ~ 0.21 时 PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷处于 MPB 区域,当 x = 0.2 时,得到最优的电学性能,其 d_{33} = 1035pC/N,T_c = 122℃,k_p = 83.4%,ε_r = 7895。

2.与其他类似的结构对比,PZT-PNN-PSN-PMW 陶瓷具有极其优异的压电性能与介电性能,在压电致动器、压电传感器等上有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] JEONG Y H, YOO K G, YOO J H. Piezoelectric and dielectric characteristics of low-temperature-sintering Pb

($Mg_{1/2}W_{1/2}$) O_3 – Pb($Ni_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 – Pb(Zr, Ti) O_3 ceramics according to the amount of PNN substitution [J]. J. Electroceram, 2009, 23(2-4): 387-391.

[2] PARK S E, SHROUT T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals [J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82(4): 1804 – 1811.

[3] 李环亭,孙晓红,陈志伟. 压电陶瓷材料的研究进展及发展趋势 [J]. 现代技术陶瓷, 2009, 30(2): 28-32.

[4] 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.

[5] 赵学良. 低速大范围下压电执行器动态蠕变特性分析与控制方法研究 [D]. 济南: 山东大学博士学位论文, 2016.

[6] YOO J H. Piezoelectric properties of low temperature sintering PMW – PNN – PZT ceramics for piezoelectric energy harvesting devices [J]. Ferroelectric Letters Section, 2016, 43(4): 112-119.

[7] 付豪,刘洪,朱建国. $SrCO_3$掺杂对 PZN-PZT 低温压电陶瓷结构及性能的影响 [J].电子元件与材料, 2019, 38(7): 32-41.

[8] CHEN H Y, FAN C H. Phase structure and electrical properties of PSN – PMN – PZ – PT quaternary piezoelectric ceramics near the morphotropic phase boundary [J]. Physica B: Condensed Matter, 2010, 405(7): 1941-1945.

[9] 张元松,张静,褚涛,等。Ba^{2+}和 La^{3+}共掺杂对 PZN-PNN-PSN-PZT 五元系压电陶瓷性能的影响 [J].中国陶瓷, 2019, 55(8): 36-40.

[10] HE C, LI X Z, WANG Z J, et al. Compositional dependence of properties of Pb($Yb_{1/2}Nb_{1/2}$) O_3 – Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 – $PbTiO_3$ ternary ferroelectric crystals [J]. CrystEngComm, 2012, 14: 4513-4519.

[11] 蔡晓峰, 邱海波. 高介电常数压电陶瓷材料的研究 [J].硅酸盐通报, 1999, 3: 15-17.

[12] 戴昭波, 王五松, 褚涛, 等. 高压电常数 PSN-PZT 压电陶瓷的制备与性能研究 [J].材料保护, 2016, 49(1): 34-36.

[13] YOHACHI Y, YASUHARU H. Material Design of High-Dielectric-Constant and Large-Electromechanical-Coupling-Factor Relaxor-Based Piezoelectric Ceramics [J], Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(9B): 70463 – 7049.

[14] ZHANG H, LI N, LI K, etal. Structural stability and formability of ABO($_3$) -type perovskite compounds [J], Acta Crystal lographica Section B, 2007, 63(6): 812 – 818.

[15] 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.

[16] 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.

[17] CHENG Y, YANG Y, WANG Y P, et al. Study on Pb($Mg_{1/3}Ta_{2/3}$) O_3 – Pb($Mn_{1/3}Sb_{2/3}$) O_3 – Pb(Zr_xTi_{1-x}) O_3 high power piezoelectric ceramics near the morphotropic phase boundary [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 508(2): 364-369.

[18] CROSS L E. Relaxor Ferroelectrics [J]. Ferroelectrics, 1987, 76(1): 241-267.

[19] FU H, CHEN R E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single crystal piezoelectrics [J], Nature, 2000, 403(67): 281-283.