

Sol-Gel 法制备 PZT 粉体的工艺研究

任伟¹, 李俊红², 赵修臣¹, 刘颖¹

(1. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081; 2. 中国科学院 声学研究所, 北京 100190)

摘要:以丙醇锆($C_{12}H_{28}O_4Zr$)、醋酸铅($Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$)、异丙醇钛($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$)为原料,采用改进的溶胶-凝胶(Sol-Gel)工艺,研究了不同的热处理制度对于 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 粉体的物相形成、晶粒尺寸及颗粒分散度等的影响。实验结果表明, Sol-Gel 法制备 PZT 粉体, 预结晶温度段, 改变烧结时间, 对于粉体颗粒的尺寸影响不大; 结晶温度段, 改变结晶时间或结晶温度, 会对颗粒尺寸产生较大的影响。

关键词:溶胶-凝胶(Sol-Gel)法; 热处理制度; PZT 粉体; 钙钛矿相

中图分类号:TQ174

文献标识码:A

Study on Preparing Process of PZT Powder by Sol-Gel Method

REN Wei¹, LI Junhong², ZHAO Xiuchen¹, LIU Ying¹

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: By using the zirconium n-propoxide ($C_{12}H_{28}O_4Zr$), lead acetate ($Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$), isopropyl titanate ($Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$) as the starting materials, the PZT powders were prepared by an improved Sol-Gel technology. The effects of different annealing process on the phase formation, grain size and particle dispersion of PZT powder were investigated. The results showed that the change of the sintering time at the stage of pre-crystallization had no obvious influence on the particle size; however the change of the crystallization time or crystallization temperature at the stage of crystallization would lead to dramatically changes on particle size.

Key words: Sol-Gel method; annealing process; PZT powder; perovskite phase

0 引言

近年来,随着微机电系统(MEMS)技术的迅速发展, PZT 铁电薄膜因具有高压电常数和高机电耦合系数等优点备受关注,是 MEMS 中最有前途的传感和驱动材料之一,被广泛用于压电微型驱动器与执行器、微超声换能器(PMUT)等 MEMS 器件^[1]。目前制备厚度小于 $1\ \mu m$ 的 PZT 薄膜技术已趋于成熟,但制备的压电微型驱动器与 PMUT 等器件中又要求有高质量的 PZT 厚膜。许多潜在的应用需要厚 $1\sim 50\ \mu m$ 的薄膜。

目前制备的 PZT 厚膜应用最广泛的是改进的溶胶-凝胶(Sol-Gel)法,也叫 0-3 复合法,即先将 0 维的 PZT 超细粉末混合到 3 维的 PZT 前驱液中,形成均匀、稳定的浆料,然后进行甩胶成膜的方法。0-3 法制备 PZT 厚膜对粉末有较高要求,一般要小于 $300\ nm$,且团聚要尽可能少,否则会影响其电学

性能^[2]。

近年来,制备 PZT 粉末的方法主要有固相法和液相法。液相法主要有共沉淀法^[3]、水热法^[4]及 Sol-Gel 法^[5-6]等。Sol-Gel 法因其合成的 PZT 粉体具有化学均匀性好,纯度高,合成温度较低,粉末颗粒细等优点^[7],故广泛应用于 PZT 粉体合成中。目前,国内采用 Sol-Gel 法制备的粉体颗粒尺寸较大,且团聚严重。本文主要研究不同的热处理制度对于 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 粉体的结晶、颗粒大小及分散程度等的影响。通过实验发现,使用改进的 Sol-Gel 法可制得钙钛矿相形成良好,颗粒细小,分散均匀的 PZT 粉体,能满足 0-3 复合制备 PZT 厚膜的要求。

1 实验

1.1 PZT 溶胶的配置

实验中,配置 HAC 系胶体时采用丙醇锆($C_{12}H_{28}O_4Zr$)、醋酸铅($Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$)、异丙

收稿日期:2011-05-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11074274)

作者简介:任伟(1986-),男,山东泰安人,硕士生,主要从事压电厚膜的研究。E-mail:renwei66629@yahoo.com.cn。通信作者:李俊红, E-mail:ljh@mail.ioa.ac.cn。

醇钛($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$)为原料,冰乙酸和正丙醇为溶剂。因为 Pb 组分在烧结中会挥发,故选取原料的摩尔比为 $r(\text{Pb}) : r(\text{Zr}) : r(\text{Ti}) = 1.1 : 0.52 : 0.48$ 。

HAC 系胶体的配胶过程:首先,按各原料所需化学计量比称取一定量的乙酸铅,量取丙醇锆、异丙醇钛;将乙酸铅溶于醋酸中,在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 下回流 10 min,得到 Pb 溶液;将丙醇锆、异丙醇钛混合,得到锆钛溶液,然后分别加入适量醋酸和正丙醇作溶剂;将上述铅溶液与锆钛溶液混合,升至 80°C 回流,之后加入适量正丙醇、HAC 和去离子水进行调节,整个过程要搅拌中进行,以使溶液反应均匀,控制溶液 $\text{pH} = 3.0 \sim 4.0$,最后得到均一、清澈、透明的溶胶(放置半年无沉淀析出),具有明显的丁达尔现象。

1.2 PZT 粉体的制备

PZT 胶体的热演变过程有几个阶段:

1) 200°C 左右,包裹在凝胶中的有机溶剂会挥发。

2) 400°C 左右,凝胶中聚合物网络会燃烧分解。

3) 400°C 后,质量无明显变化;PZT 开始逐渐晶化,内部发生固相反应,相开始由无定形态向焦绿石相转变^[6]。随着温度的继续升高,焦绿石相逐渐向钙钛矿相转化,结晶程度增强,晶粒逐渐长大, 600°C 左右基本形成钙钛矿结构。

本文的热处理制度:先进行 200°C 左右的热处理,使有机溶剂能得到充分的挥发;然后把得到的干凝胶在 400°C 进行热处理,得到无定形的粉末;接着在 600°C (或 650°C) 进行结晶处理,这样避开了 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 之间焦绿石相的形成。

经过前期一些初步的试验,对 PZT 溶胶分别采用 4 种不同的热处理制度(分别对应 4 种 PZT 粉体 A、B、C、D)。各样品的热处理制度如表 1 所示。其中第 1 阶段在真空干燥箱中进行,第 2、3 阶段在箱式电阻炉中进行。

表 1 试样的热处理制度

样品号	凝胶	预结晶	结晶
A	200°C , 8 h	400°C , 2 h	650°C , 1 h
B	200°C , 8 h	400°C , 3 h; 加分散剂	650°C , 1 h
C	200°C , 8 h	400°C , 3 h; 加分散剂	650°C , 2 h
D	200°C , 8 h	400°C , 2 h; 加分散剂	600°C , 1 h

1.3 性能表征

用日本理学 SMART LAB 型 X 线衍射(XRD)仪测定粉末的 XRD 谱,分析粉体的结晶情况,确定 PZT 粉体的相结构及晶粒大小。用 JEOL JSM-

6700F 型扫描电子显微镜(SEM)观察并测定粉体颗粒形貌,同时从 SEM 上的比例来估算颗粒尺寸的大小及其分散度。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 为不同热处理制度的 Sol-Gel 法制备 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 粉体的 XRD 图。测量 XRD 谱时使用 $\text{CuK}\alpha$ 作发射源,管压、管流分别为 45 kV、200 mA,扫描角度(2θ)为 $20^\circ \sim 80^\circ$,步长 0.02° 。

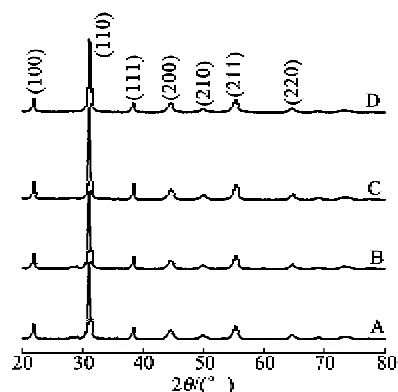


图 1 不同热处理制度的 PZT 粉体 XRD 图

由图 1 可见,各试样的(110)峰最强;各试样均形成了钙钛矿结构,这证明了通过避开 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ (焦绿石相形成温度)温度段,能有效避免焦绿石相的产生。

D 粉结晶热处理为 600°C 、1 h,得到了完全钙钛矿相,该温度远低于固相法的烧结温度。与固相法相比,Sol-Gel 法能降低粉体的烧结温度,有效减少铅的挥发,提高粉体的质量。这是因为 Sol-Gel 法制备 PZT 粉体时,利用搅拌可使原料在溶液中充分混合,原料在溶液中会发生水解、聚合等化学反应,这种反应是分子级的,所以会充分均匀。这也使各组分在烧结时原子所需扩散的距离缩小,在较低温度下就可实现原子的充分扩散,颗粒表面接触机会增加,使反应更快速和充分,降低了固相的形成温度,缩短了烧结时间。因此,所得粉体反应活性较高,化学组成准确。

由图 1 可见,由 Scherrer 公式分析晶粒的大小,如表 2 所示。由表可见,晶粒大小在 $18 \sim 24 \text{ nm}$,基本满足了 0-3 复合法制备 PZT 厚膜的要求。其中 D 粉晶粒最小,达到了 18.8 nm 。 400°C 阶段的热处理制度对粉体尺寸影响不大,而结晶阶段的热处理对粉体大小影响较大。通过改变结晶温度或结晶温度的烧结时间,粉体大小均会相应改变;而延长或减少 400°C 阶段的热处理时间,对于粉体的大小基本无影响。这些结果也与 PZT 胶体的热演变过程

相吻合。

表 2 PZT 粉体的晶粒尺寸

样品编号	A	B	C	D
晶粒尺寸/nm	22.6	22.6	23.5	18.8

2.2 SEM 分析

采用 SEM 观察 PZT 陶瓷粉末形貌,如图 2 所示。由图可见,粉体的颗粒大小为 150~270 nm,与 XRD 分析计算出的晶粒尺寸相差较大,这可能是因为晶粒因为细小而形成团聚体,在 SEM 图谱上看就像一个粉体颗粒。同时还可看出,A 与 B 粉体颗粒的一次粒径差不多,这同样说明了预结晶阶段改变烧结时间,对颗粒大小影响不大。另外,A 粉末比 B 粉末团聚严重,这可能是因为加入了分散剂。C 相对于 B 在结晶温度段,延长了结晶时间,使晶粒变大了。D 粉颗粒的一次粒径约为 $\varnothing$ 150~180 nm,分散的最好。D 相对于 C 在结晶温度段,降低了结晶温度,使晶粒变小。

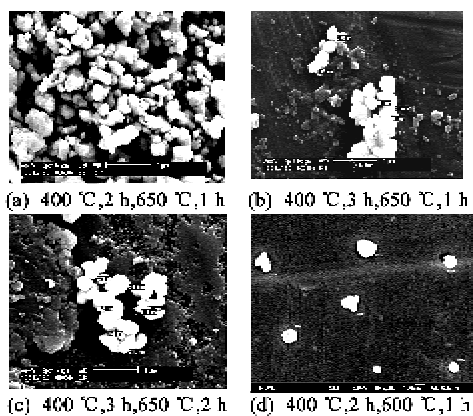


图 2 PZT 粉体的 SEM 照片

通过以上分析可以得出,分散剂的加入会有益于粉体颗粒的分散;预结晶温度段,改变烧结时间,对于粉体颗粒的尺寸影响不大;结晶温度段,改变结晶时间或结晶温度,会对颗粒尺寸产生较大的影响。

一般认为,在晶粒形成后,随着烧结温度的升高,晶粒会逐渐增大。晶粒尺寸与烧结温度的关系:

$$G^n = Kt \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

式中: G 为平均晶粒尺寸; n 为动力学晶粒增长指数; t 为烧结时间; K 为常数; Q 为表面活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度^[3]。这也说明提高结晶温度,延长结晶时间,会对粉体大小产生影响。

由图 1、2 可见,不同的热处理制度得到的晶粒尺寸存在差别。这是因为预结晶阶段只是凝胶中聚合物网络的燃烧分解,晶粒并未形成,所以改变烧结时间不会对粉体大小产生明显影响;而在结晶阶段,PZT 开始逐渐晶化,焦绿石相向钙钛矿相转化,结晶程度增强,晶粒逐渐长大,600 °C 左右会基本形成

钙钛矿结构,如果提高结晶温度或延长结晶时间,会使已经晶化完全的小晶粒进一步长大。

3 结论

1) 以丙醇锆、醋酸铅、异丙醇钛为原料,冰乙酸和正丙醇为溶剂,利用 Sol-Gel 法制得 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 粉体。Sol-Gel 法制备 PZT 粉体的烧结温度(600~650 °C)远低于固相反应法(其烧结温度高于 1 000 °C)。

2) XRD 图谱显示, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 粉末呈钙钛矿型结构,基本无焦绿石相存在,粉体晶粒大小为 $\varnothing$ 18~23 nm。

3) 通过 XRD、SEM 分析可得,预结晶温度段,改变烧结时间,对于粉体颗粒的尺寸影响不大;结晶温度段,改变结晶时间或结晶温度,会对颗粒尺寸产生较大的影响。适量分散剂的加入会有益于粉体颗粒的分散。

参考文献:

- [1] HINDRICHSEN C G, LOU-MØLLER R, HANSEN K. Advantages of PZT thick film for MEMS sensors [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2010, 163 (1): 9-14.
- [2] WANG Zhihong, ZHU Weiguang, ZHAO Changlei, et al. Dense PZT thick films derived from Sol-Gel based nanocomposite process [J]. Materials Science and Engineering B, 2003, 99: 56-62.
- [3] 李建华, 孙清池, 杨会平. 共沉淀法制备 PZT 粉体及性能研究[J]. 压电与声光, 2006, 28(6): 704-706. LI Jianhua, SUN Qingchi, YANG Huiping. Preparation and study on the performance of PZT powder by co-precipitation method [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2006, 28(6): 704-706.
- [4] 邓宏, 姜斌, 曾娟, 等. 微波-水热法合成 PZT 粉体的研究[J]. 电子元件与材料, 2000, 20(2): 1-2. DENG Hong, JIANG Bin, ZENG Juan, et al. Study of synthetic PZT powder microwave-hydrothermal [J]. Electronic Components and Materials, 2000, 20(2): 1-2.
- [5] LINARDOS S, ZHANG Q, ALCOCK J R. Preparation of sub-micron PZT particles with the Sol-Gel technique [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26: 117-123.
- [6] 刘红梅, 张德庆, 林海波. 溶胶-凝胶法制备纳米 PZT 粉体及结构表征[J]. 材料工程, 2006(3): 52-54. LIU Hongmei, ZHANG Deqing, LIN Haibo. Preparation and structure characterization by Sol-Gel method [J]. Materials Engineering, 2006(3): 52-54.
- [7] 包达群. PZT 薄膜材料的生长与应用[D]. 厦门: 厦门大学物理系, 2009.