

文章编号:1004-2474(2014)01-0100-03

A 位取代对 PZN-PNN-PZT 压电陶瓷性能的影响

冯小东, 蹇胜勇, 刘相果

(中国电子科技集团公司第 26 研究所, 重庆 400060)

摘要:以固态氧化物为原料,采用固态合成工艺制备 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZN-PNN-PZT)压电陶瓷,并研究了锆钛比($r(\text{Zr})/r(\text{Ti})$)、 Ba^{2+} 的 A 位取代及 Ba^{2+} 、 La^{3+} 的 A 位复合取代对压电陶瓷电性能的影响。结果表明,PZN-PNN-PZT 压电陶瓷在 $r(\text{Zr})/r(\text{Ti})=1.03$ 下,进行 Ba^{2+} 、 La^{3+} 的 A 位复合取代后,即式子在 $\text{Pb}_{0.92}\text{Ba}_{0.04}\text{La}_{0.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_z\text{Zr}_m\text{Ti}_n\text{O}_3$ 时压电性能最佳,其介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=5\ 657$,压电常数 $d_{33}=709\ \text{pC/N}$,机电耦合系数 $k_p=0.69$,品质因数 $Q_m=45$,居里温度 $T_C=180.9\ ^\circ\text{C}$ 。

关键词: $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZN-PNN-PZT)压电陶瓷;高介电常数;高压电常数

中图分类号:TM281;TN384 文献标识码:A

Influence of A Site Com-replacing on Properties of PZN-PNN-PZT Piezoelectric Ceramic

FENG Xiaodong, JIAN Shengyong, LIU Xiangguo

(26th Institute of china Electronics Technology Group Corporation, Chongqing 400060, China)

Abstract: The lead zincate niobate (PZN)-lead nickelate(PNN)-lead zirconate titanate(PZT) piezoelectric ceramics were prepared by solid-synthesis process with the solid oxides as raw materials. The influences of $r(\text{Zr})/r(\text{Ti})$ ratio, A-site replacing Pb with Ba^{2+} and com-replacing Pb with Ba^{2+} and La^{3+} were investigated. The results have shown that the piezoelectric properties are optimal (that is, the formula is $\text{Pb}_{0.92}\text{Ba}_{0.04}\text{La}_{0.04}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_z\text{Zr}_m\text{Ti}_n\text{O}_3$). The dielectric constant $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ is 5 657, piezoelectric constant d_{33} is 709 pC/N, electromechanical coupling coefficient k_p is 0.69, Q factor Q_m is 45, and the Curie temperature T_C is 180.9 $^\circ\text{C}$.

Key words: PZN-PNN-PZT piezoelectric ceramic; high dielectric constant; high piezoelectric constant

0 引言

近几年,随着压电传感器、压电变压器及压电马达等各类压电陶瓷驱动器的出现,要求压电材料具有更高的压电常数(d_{33})、介电常数、机电耦合系数(k_p)及高稳定性。

以压电陶瓷(PZT)为基础,通过添加各种不同复合钙钛矿型化合物组分而形成的三元系、四元系及多元系压电陶瓷材料的出现,使压电陶瓷的应用前景越来越广^[1-3]。

$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZN-PNN-PZT)是典型的四元系压电陶瓷,它具有高介电电压电性能。

1 试验过程

将 Pb_3O_4 (99.5%)、 ZnO (99.5%)、 Nb_2O_5 (99.99%)、 ZrO_2 (99.5%)、 NiO (分析纯)、 TiO_2 (99.5%)、 BaCO_3 (分析纯)、 La_2O_3 (99.9%)等原材

料按配方 $\text{Pb}_x\text{Me}_{(1-x)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_z\text{Zr}_m\text{Ti}_n\text{O}_3$ 给定的组分称取原料,在橡皮斗内用钢球作磨介的振动球磨机中振磨,用 Al_2O_3 坩埚以 $900\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 预烧。所得瓷料经粉碎后再次放入橡皮斗内细磨后经干压成型,做成 $\varnothing 10\ \text{mm}\times 1.0\ \text{mm}$ 的圆片,经排胶后烧成,烧成温度为 $1\ 260\sim 1\ 340\ ^\circ\text{C}$,被银后在 $80\sim 100\ ^\circ\text{C}$ 的硅油中外加 $2\ \text{kV/mm}$ 的直流电场极化后获得测试样品。

用 LCR 测试仪在 $1\ \text{kHz}$ 的频率下测试自由电容 C^T ,算出介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$,用阻抗分析仪测试出 k_p 及机械品质因数 Q_m ,采用准静态法测量 d_{33} ,同时,用扫描电子显微镜来观察陶瓷面,用差热分析仪测试居里温度(T_C)。

2 结果分析与讨论

2.1 $r(\text{Zr})/r(\text{Ti})$ 对介电对压电性能的影响

将 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_z\text{Zr}_m\text{Ti}_n\text{O}_3$ 的

收稿日期:2013-05-29

作者简介:冯小东(1984-),男,甘肃陇西人,工程师,硕士,主要从事特种功能材料及器件的研究。

y, z 值固定在 $0.06 \sim 0.16$, $r(\text{Zr})/r(\text{Ti})$ 变化对 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、 k_p 、及 d_{33} 、 Q_m 的影响结果如图 1, 2 所示。当 $r(\text{Zr})/r(\text{Ti}) = 1.03$ 时, $d_{33} = 485 \text{ pC/N}$ 达到最大值, 而 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 3500$, $k_p = 0.60$, $Q_m = 90$ 。

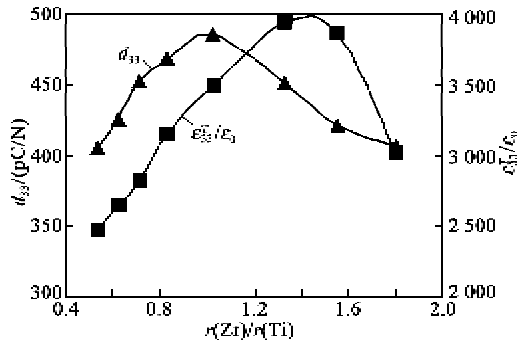


图 1 $r(\text{Zr})/r(\text{Ti})$ 变化对 d_{33} 、 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 影响

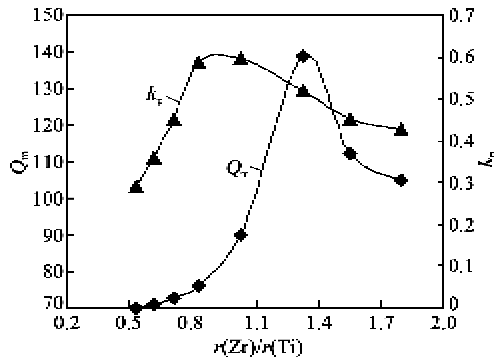


图 2 $r(\text{Zr})/r(\text{Ti})$ 变化对 Q_m 、 k_p 影响

2.2 Ba 取代对压电陶瓷性能的影响

采用 Ba^{2+} 进行 A 位取代, 即 $\text{Pb}_x\text{Ba}_{(1-x)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_z\text{Zr}_m\text{Ti}_n\text{O}_3$, $x=1 \sim 0.8$, 其他原料用量采用第 2.1 节的实验结果, 实验过程与前述一致。用不同量的 Ba^{2+} 取代 Pb^{2+} 后, x 的变化对压电陶瓷材料性能的影响如图 3、4 所示。由图可见, Ba^{2+} 的掺入改善了压电陶瓷材料的各项电性能指标, 即当 $x \approx 0.92$ 时, 压电陶瓷材料的 d_{33} 达到最大 (593 pC/N), $k_p = 0.62$, $Q_m = 58$ 。当 $x \approx 0.88$ 时, 压电陶瓷材料的 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 达到最大值, 为 4893 , 由于 Ba 的离子半径与 Pb 的离子半径相近 (Ba^{2+} 半径为 135 pm , Pb^{2+} 半径为 119 pm), 化学价与 Pb 原子相同, Ba^{2+} 进入晶格后将取代 A 位的 Pb^{2+} , 一方面在晶胞中取代 Pb 位置后, 不会破坏晶胞的电中性, 也不会破坏氧八面体结构, 另一方面, Ba 离子取代 Pb 离子后, 将使晶体中产生晶格畸变, 使晶胞体积增大 (a 轴和 c 轴都略有伸长), 通常, 一个取代离子可引起附近几十个晶胞发生畸变, 这样有利于极化时电畴的定向排列, 特别是作 90° 转向很难的电畴也变

得容易, 因此取代后这种适度的晶格畸变, 可使材料的压电性得到充分发挥, 促使压电材料性能提高。压电陶瓷材料 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、 k_p 、 Q_m 随着 Ba 含量的增加而升高, 但当 Ba 含量达到一定数量时, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 等参数不再有明显增加, 材料的压电性也开始逐渐变差。这是因为 Ba^{2+} 含量过高会使晶体中晶格排列变得相对有序, 畸变程度减小, 材料压电性能变差。

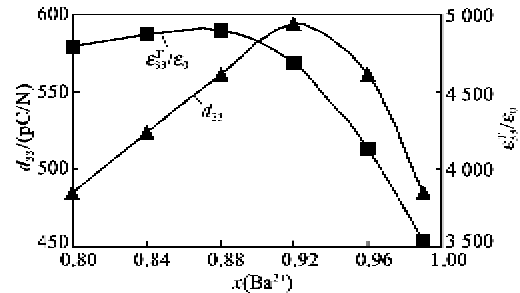


图 3 Ba^{2+} 加入量对 d_{33} 和 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 的影响

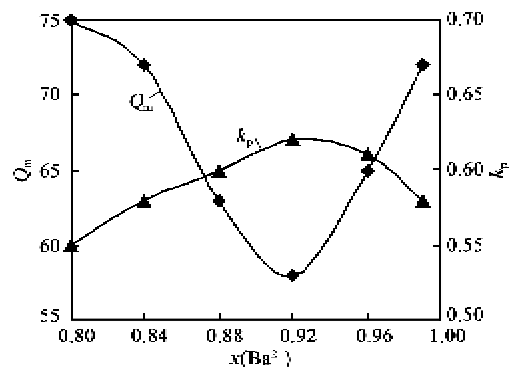


图 4 Ba^{2+} 加入量对 Q_m 、 k_p 的影响

2.3 Ba^{2+} 、 La^{3+} 复合取代对压电陶瓷性能及微观结构的影响

采用 Ba^{2+} 与 La^{3+} 对 A 位进行复合取代, 即 $\text{Pb}_x\text{Ba}_{(1-x-e)}\text{La}_e(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_y(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_z\text{Zr}_m\text{Ti}_n\text{O}_3$, $x=0.92$, $e=0 \sim 0.08$, 其他原料用量采用第 2.1 节实验结果。实验过程与前述一致。用 Ba^{2+} 与 La^{3+} 对 A 位进行复合取代后, e 值的变化对压电陶瓷材料性能的影响如图 5、6 所示。将图 3、4 与图 5、6 相比可知, Ba^{2+} 与 La^{3+} 的复合取代大幅改善了压电陶瓷材料的各项性能指标, Ba^{2+} 、 La^{3+} 复合取代比 Ba^{2+} 单独取代对压电陶瓷材料的各项性能指标有更大的提升, 当 $x=0.92$, $e \approx 0.04$ 时性能最佳, 压电陶瓷材料的 d_{33} 达到最大 (709 pC/N), 压电陶瓷材料的 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 增大至 5657 , 当再增大 e 值时, 陶瓷性能开始下降。一方面, 由于 La 的离子半径较 Ba 离子和 Pb 离子半径都大, 会使晶体的晶格畸变加剧, 提高压电性, 另一方面, 由于 La_2O_3 为软性添

加物, La^{3+} 取代 Pb^{2+} 后, 根据电中性的要求, 样品中会出现 Pb 空位, 因为 PbO 在高温时挥发性强, 出现 Pb 空位是保持电中性的方便途径^[4]。晶胞出现 Pb 空位后, 晶格产生畸变, 这样, 电畴壁运动较易进行, 在相当小的电场或机械力的作用下, 就能使畴壁运动, 所以提高了样品的压电性和样品的介电常数, 增大了样品 k_p , 但由于畴壁运动的增加, 要引起内部损耗增加, 所以 Q_m 变小, 即降低了样品 Q_m 。

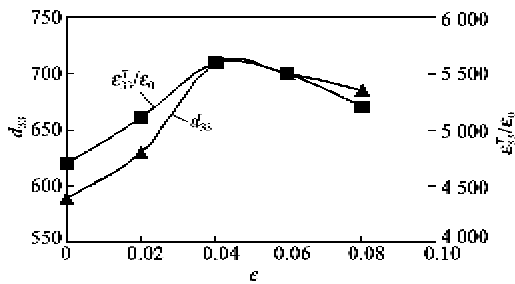


图5 La^{3+} 加入量对 d_{33} 和 ϵ''/ϵ' 影响

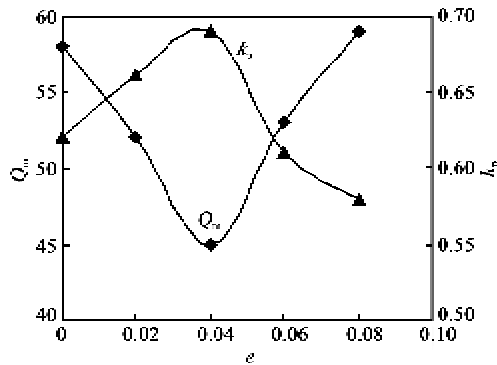


图6 La^{3+} 加入量对 Q_m 、 k_p 的影响

图7为第2.3节实验下的SEM显微组织, 由图可知, 所得到的压电陶瓷样品结构致密, 平均粒径约为 $\varnothing(3\sim 5)\mu\text{m}$, 晶粒大小一致性好。

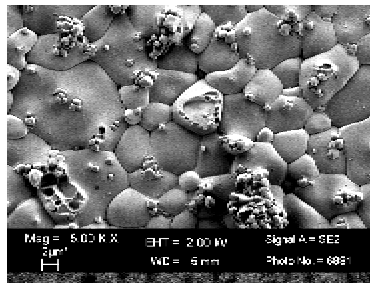


图7 样品 SEM 微观结构图

2.4 各种取代对陶瓷材料居里温度的影响

图8为A位各种取代对PZN-PNN-PZT陶瓷材料 T_c 的影响。由图8(a)可知, 当 $r(\text{Zr})/r(\text{Ti}) = 1.03$ 时, 未进行取代的材料 T_c 分别为 243.2°C 和 286.9°C 两个点, 经理论计算对比可判断材料的

T_c 应为 286.9°C 。由图8(b)可知, 在 Ba^{2+} 进行A位取代后, 当 $x=0.92$ 时, 材料的 $T_c=194.3^\circ\text{C}$, 下降较大。由图8(c)可知, 采用 Ba^{2+} 与 La^{3+} 对A位进行复合取代后, 当 $x=0.92, e=0.04$ 时, 陶瓷材料的 $T_c=180.9^\circ\text{C}$, 下降更大。

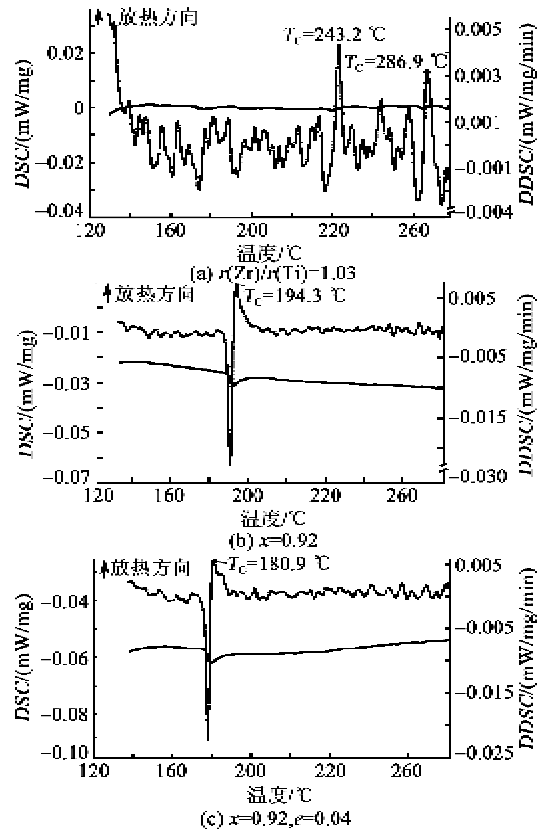


图8 A位各种取代对PZN-PNN-PZT陶瓷材料 T_c 的影响

3 结论

- 1) 当 $r(\text{Zr})/r(\text{Ti}) = 1.03$ 时, 材料压电性能指标达到最佳。
- 2) 采用 Ba^{2+} 对PZN-PNN-PZT陶瓷材料进行A位取代后, 材料的压电性变好, 居里温度下降。
- 3) 采用 Ba^{2+} 、 La^{3+} 对PZN-PNN-PZT陶瓷材料进行A位复合取代后, 当添加 La^{3+} 适量时, 陶瓷材料压电性能更好, 但材料的居里温度稍低。

参考文献:

[1] 张福学, 王丽坤. 现代压电学: 中册[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
 [2] HOU Y D, LU P X, ZHU M K. Effect of Cr_2O_3 addition on the structure and electrical properties of $\text{Pb}((\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.2}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{0.8})\text{O}_3$ ceramics[J]. Materials Science and Engineering, 2005, B116(1): 104-108.
 [3] 钟维烈. 铁电体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.