

四方相锆钛酸铅陶瓷制备及温度稳定性研究

杨洋¹, 侯育冬¹, 杜红亮², 张阿梅², 侯鸿平²

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124;

2. 西安外事学院 多功能电子陶瓷材料研究中心, 陕西 西安 710077)

摘要:采用传统固相法制备了 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 陶瓷, 通过调节锆钛摩尔比将其定位于四方区域以改善温度稳定性, 并通过优化烧结温度改善电学性能。实验结果表明, 当 $x=0.52$ 时, 体系处于四方区域, 此时陶瓷的温度稳定性有所提升, 在室温~300 °C 时, d_{33} 变化率为 $\pm 14.7\%$ 。在 1 250 °C 下烧结的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ 陶瓷具有最佳的电学性能: 压电常数 $d_{33}=183$ pC/N, 居里温度 $T_c=402$ °C, 相对介电常数 $\epsilon_r=1 209$ 。

关键词: 压电陶瓷; 锆钛酸铅; 四方相; 温度稳定性; 烧结温度

中图分类号: TM282; TN384; TQ174.1+2 **文献标识码:** A

Preparation and Temperature Stability Study of Tetragonal Lead Zirconate Titanate Ceramics

YANG Yang¹, HOU Yudong¹, DU Hongliang², ZHANG Amei², HOU Hongping²

(1. College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Multifunctional Electroceramics Materials Research Center, Xi'an International University, Xi'an 710077, China)

Abstract: $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics were prepared using the traditional solid-state method. The temperature stability was enhanced by adjusting the zirconium titanium mole ratio to locate these materials within the tetragonal region, and the electrical properties were improved by optimizing the sintering temperature. Experimental results showed that the system entered the monotetragonal region when $x=0.52$, and the temperature stability of the ceramics was subsequently improved. Over the range from room temperature to 300 °C, the d_{33} change rate was $\pm 14.7\%$. The $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ ceramics sintered at 1 250 °C exhibited optimal electrical properties: $d_{33}=183$ pC/N, $T_c=402$ °C, and $\epsilon_r=1 209$.

Key words: piezoelectric ceramics; lead zirconate titanate; tetragonal phase; temperature stability; sintering temperature

0 引言

压电陶瓷材料因具有压电效应而常被用作超声换能器、致动器、传感器及压电能量收集器等^[1-2]。其中研究最广泛的是位于准同型相界(MPB)的锆钛酸铅(PZT)体系^[3-8]。但由于 MPB 并不是完全平行于温度的相界, 所以在温度变化时, 该区域的 PZT 陶瓷会发生相变, 进而影响温度稳定性。Damjanovic 等^[9]对不同相结构的 PZT 陶瓷进行瑞利分析, 发现四方相的陶瓷压电响应最低, 由畴壁引起的非本征贡献在四方组分仅为 7.3%, 这可能是四方相的 PZT 陶瓷研究相对较少的原因。但该

结果从另一方面反映出对于需要高压电稳定性的器件而言, 具有四方相结构的陶瓷更可取。Dong 等^[10]制备了三方(R)、MPB、四方(T)的 BiScO_3 - PbTiO_3 - $\text{Bi}(\text{Sn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷, 发现四方相陶瓷退化温度远高于三方相和 MPB。此外, 研究人员对 NaNbO_3 基^[11]、 KNaNbO_3 基^[12]、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 基^[13]、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 基^[14]等陶瓷进行研究, 发现四方相有利于提升陶瓷的温度稳定性。这是由于四方相畴具有重新定向的快速回切特性, 且在室温到居里温度之间无相变。这些研究表明, 四方相提升温度稳定性具有重要影响。然

收稿日期: 2024-01-31

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(NO. 52272103)

作者简介: 杨洋(1999-), 男, 山西省运城市人, 硕士生。通信作者: 侯育冬(1974-), 男, 教授, 博士。

而四方相的压电陶瓷电学性能较差,需对其进行提升。在传统的混合氧化物法固相反应过程中,烧结温度起着关键作用。Kwon 等^[15]在不同温度下烧结(Bi, Na)TiO₃-(Ba, Sr)TiO₃陶瓷,在烧结温度1 200 °C时获得最佳的压电性能。Mishra 等^[16]研究了0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃陶瓷,得到陶瓷的电学性能在一定范围内随烧结温度的升高而增大。

本文通过调节锆钛摩尔比得到四方相的PZT压电陶瓷,获得良好的温度稳定性,并在此基础上调节烧结温度,提升陶瓷样品的电学性能。

1 实验

以PbO、ZrO₂、TiO₂(99.99%, SCR)作为起始原料。采用传统固相法制备PZT陶瓷,并使PbO(质量分数)过量3.5%。根据所需的化学计量比制备Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃陶瓷圆片,其中 $x=0.49, 0.50, 0.51, 0.52$ 。这4种组分的陶瓷分别称为PZT49, PZT50, PZT51, PZT52。在850 °C下预烧2 h, 1 200 °C下烧结2 h。最后将样品置于120 °C硅油中,在40 kV/cm电场下极化20 min,得到所需的四方相组分后,再分别于1 200 °C、1 225 °C、1 250 °C、1 275 °C、1 300 °C烧结2 h。测试电学性能前,将极化样品老化24 h。

采用X线衍射仪(XRD)得到陶瓷的相结构。使用阻抗分析仪测量频率相关的介电特性。使用计算机炉膛系统和阻抗分析仪测量温度相关的介电常数和损耗。采用铁电测试系统测量电滞回线($P-E$)。采用准静态法在室温下测量压电常数 d_{33} 。采用变温准静态 d_{33} 测试系统进行原位温度依赖性研究。

2 结果与分析

由于PZT陶瓷的两相共存区域为一个范围,且过量PbO仅在一定程度上能减少PbO挥发对样品成分变化的影响,而无法完全消除,因此,为了获得四方相的PZT陶瓷,选择锆钛摩尔比 $r(\text{Zr}) : r(\text{Ti}) = 52 : 48$ 的富钛一侧4个组分进行研究。图1(a)-(c)为PZT陶瓷的XRD图谱。由图可知,所有的陶瓷样品均呈现出单一的钙钛矿相,无其他杂相生成。随着Ti含量的增加,45°左右对应的(200)峰逐渐分裂,说明四方相含量逐渐增加,直到 $r(\text{Ti}) = 52\%$ 时,(111)峰对称性明显,表明已为四方相。

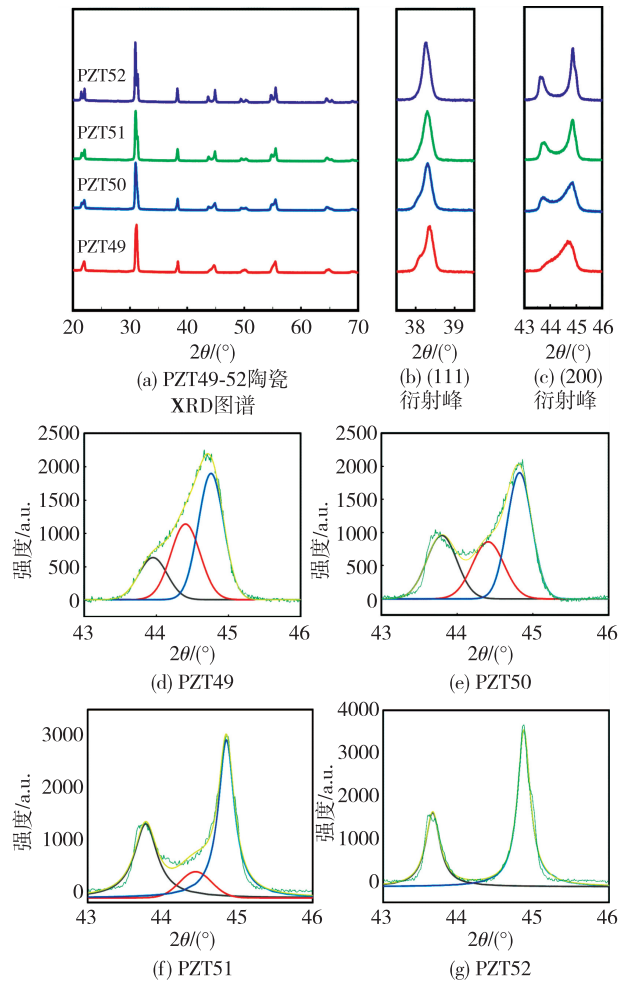


图1 PZT陶瓷的XRD图谱以及(200)峰拟合图

通过高斯-洛伦兹混合模型对(200)峰进行拟合,如图1(d)-(g)所示。拟合结果表明,除四方相的PZT52陶瓷外,其他组分的合并峰由3个单峰组成。合并峰左右两侧分别为T相的(002)和(200)峰,中间为R相的(200)峰。根据(002)_T、(200)_T和(200)_R的峰强度,估算出R相和T相的相对含量为

$$T = \frac{I_{(200)_T} + I_{(002)_T}}{I_{(200)_R} + I_{(200)_T} + I_{(002)_T}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 $I_{(200)_R}$ 、 $I_{(200)_T}$ 、 $I_{(002)_T}$ 分别表示R相(200)峰、T相(200)峰及T相(002)峰的强度。PZT49、PZT50和PZT51陶瓷的T相含量分别为69%、76.9%和91.2%。

为了评估PZT陶瓷的温度稳定性,测试其原位 d_{33} 变化曲线,如图2所示。由图可见,所有PZT陶瓷的 d_{33} 随温度变化出现波动现象,这主要是在烧结过程中因PbO挥发产生大量内部缺陷所致。此

外,当处于两相共存区域时,温度升高过程中存在多相竞争与相变, d_{33} 也会出现不稳的现象。因此, d_{33} 波动在 PZT49 陶瓷中最明显,而随着组分逐渐偏离两相共存区域,这种现象逐渐减弱。为了更加直观地表征样品的温度稳定性,采用温度敏感系数 η 表示 d_{33} 的变化率:

$$\eta = \frac{(d_{33})_T - (d_{33})_{200\text{ }^\circ\text{C}}}{(d_{33})_{200\text{ }^\circ\text{C}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中 $(d_{33})_T$, $(d_{33})_{200\text{ }^\circ\text{C}}$ 分别是温度为 T 和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 d_{33} 。在室温 $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, PZT49、PZT50、PZT51、PZT52 陶瓷的 η 值分别为 $\pm 18.1\%$, $\pm 16.8\%$, $\pm 18.5\%$, $\pm 14.7\%$, 表明温度稳定性有所提升。本文选择 PZT52 作为四方相的陶瓷进行后续研究。

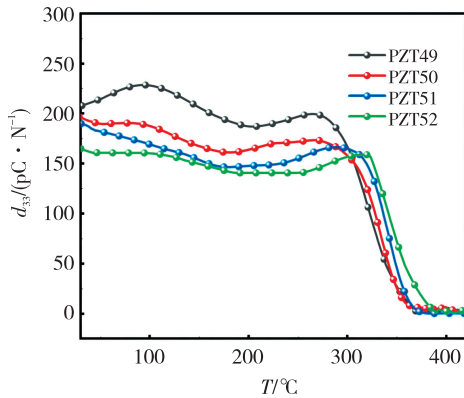


图 2 PZT 陶瓷的原位 d_{33} 变化曲线

烧结是将已成型的陶瓷粉末块加热到足够高的温度后,通过晶粒的生长使其发生收缩、致密和强化的过程,对陶瓷的性能具有重要影响。图 3 为不同烧结温度下 PZT52 陶瓷的扫描电子显微镜 (SEM) 表面形貌图。由图可见,当烧结温度为 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,陶瓷表面具有较多孔隙,随着烧结温度的升高,孔隙逐渐消失,陶瓷表面变得致密。当烧结温度为 $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$,陶瓷的晶粒和晶界形态都是均匀的。烧结温度继续升高,观察到异常长大的晶粒。烧结温度过高时,部分晶粒的迅速长大导致气孔来不及排出,使微观结构变得疏松,从而导致陶瓷的致密性变差,影响了陶瓷的电学性能。当烧结温度为 $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$ 时, PZT52 陶瓷的密度达到最大值 (7.45 g/cm^3),是理论密度的 93.1% 。因此,结合密度和表面形貌分析推测出 $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$ 为最佳烧结温度。

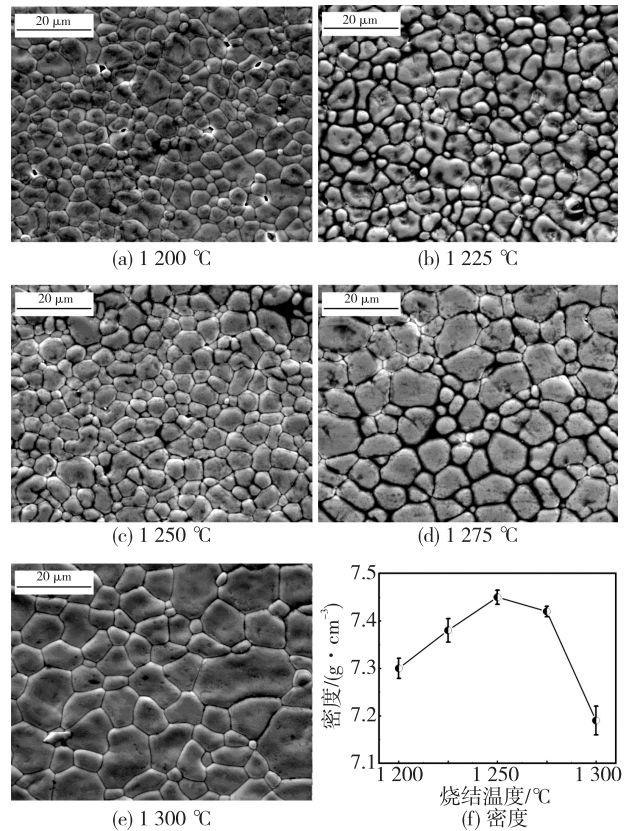


图 3 不同烧结温度下 PZT52 陶瓷的 SEM 表面形貌和密度图

图 4 为 PZT52 陶瓷的介电性能。由图可见,随着温度的升高出现了介电异常峰,对应居里温度 T_c ,且峰值随着烧结温度的升高逐渐增大。不同烧结温度对应的陶瓷样品 T_c 均约为 $400\text{ }^\circ\text{C}$,说明烧结温度对 T_c 的影响很小。在远离 T_c 的低温区,所有陶瓷的介电损耗 $\tan \delta$ 开始迅速增长,这主要是由于烧结过程中 PbO 挥发,导致其产生大量的内部缺陷。同时, PZT52 陶瓷的室温相对介电常数 ϵ_r 随着烧结温度的升高逐渐变大,但介电损耗变化很小。

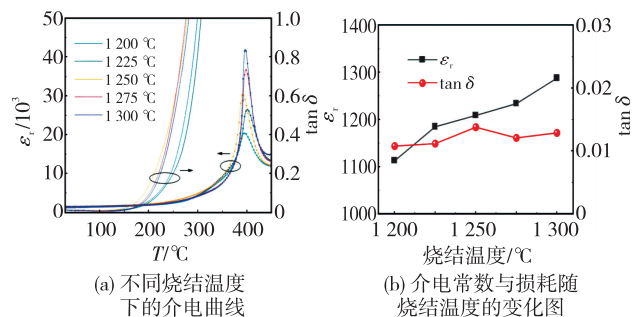


图 4 不同烧结温度下 PZT52 陶瓷的介电性能

为了分析不同烧结温度下 PZT52 陶瓷的铁电性能,对其电滞回线进行测试,如图 5(a) 所示。外加电场均为 40 kV/cm ,测试频率为 1 Hz 。由图可

见,不同烧结温度下的PZT52陶瓷均具有饱和的电滞回线。图5(b)为PZT52陶瓷的剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 随烧结温度的变化关系。由图可见, P_r 与 E_c 呈现大致相反的变化趋势。在1250℃烧结的PZT52陶瓷, P_r 最大,这主要是因其具有较高的致密性及均匀的微观结构。

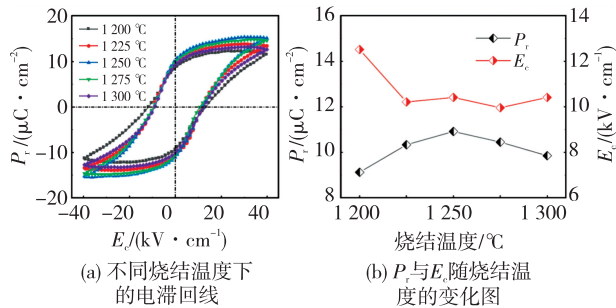


图5 不同烧结温度下PZT52陶瓷的铁电性能

一般钙钛矿铁电体的 d_{33} 为

$$d_{33} = 2Q\epsilon_0\epsilon_r P_r \quad (3)$$

式中: Q 为电致伸缩常数,对温度变化不敏感; ϵ_0 为真空介电常数。因此,较大的 P_r 和 ϵ_r 都有利于获得较高的 d_{33} 。图6为 d_{33} 、 P_r 及 $\epsilon_r \cdot P_r$ 随温度的变化关系。由图可见,三者变化趋势基本一致,说明结果较合理。

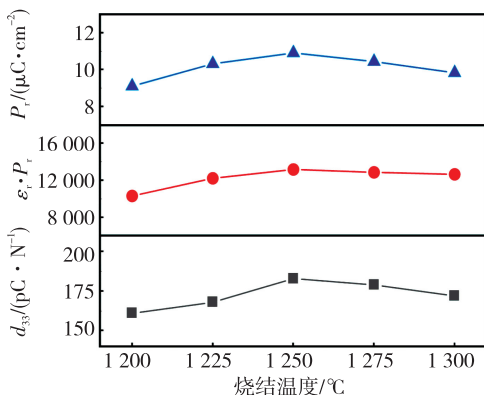


图6 不同烧结温度下PZT52陶瓷的电学性能变化图

在实际应用中,压电材料通常需要在某个温度范围内长时间工作。因此,将所制备的PZT52陶瓷在不同温度下退火5h后,再对其 d_{33} 进行测量,如图7所示。由图可见,不同烧结温度对应的陶瓷样品 d_{33} 变化趋势基本一致,主要分为3个阶段:

1) 室温~100℃区域。此阶段的压电性能未发生明显变化, d_{33} 轻微降低可能是由于热稳定性较差的180°畴壁运动导致。

2) 100~300℃区域, d_{33} 开始出现下降趋势,这与介电曲线中损耗的起跳阶段相对应。由于此

阶段陶瓷的损耗较高,故在较长的退火过程中,较高的损耗会导致陶瓷发热,出现温升,进而影响到陶瓷的压电性能,表现为 d_{33} 明显下降。此现象一直持续到300℃左右。

3) 300℃以上区域。此时 d_{33} 开始大幅下降,表明发生了退极化,直到 T_c 附近,压电性能趋近于0。本阶段由于高温的影响,畴结构将重新排列成具有较低极化的低能量构型,所以 d_{33} 值将迅速降低。当退火温度超过陶瓷的退极化温度后,畴结构的无序变为不可逆的过程。由于畴结构的不可逆无序性,产生了内部机械应力,虽然样品的退火温度已超过 T_c ,但仍可测量到弱压电性。

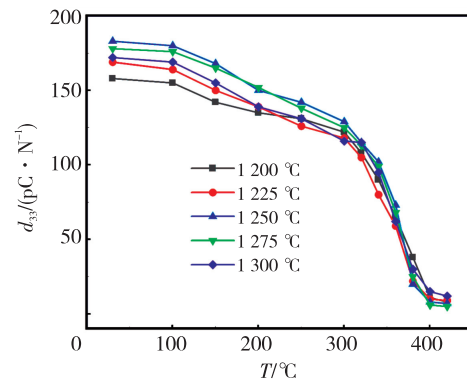


图7 不同温度下退火5h后PZT52陶瓷的 d_{33} 变化曲线

3 结论

1) 采用传统固相法制备了PZT压电陶瓷。随着Ti含量的增加,组分逐渐由三方-四方相共存变为四方相,同时发现温度稳定性有明显提升。PZT52陶瓷在室温~300℃, d_{33} 变化率为 $\pm 14.7\%$ 。

2) 对PZT52陶瓷烧结温度进行优化以提升其性能,发现在1250℃下烧结的陶瓷具有最佳的电学性能: $d_{33} = 183 \text{ pC/N}$, $T_c = 402 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\epsilon_r = 1209$ 。将其在300℃下退火5h,其 d_{33} 仍保持有室温的70%,表明其具有良好的温度稳定性。

综上所述,四方相PZT陶瓷具有在200~300℃高温区间工作的潜力。但纯PZT陶瓷烧结后的内部缺陷较多,致密性较低,且优化烧结温度对其压电性能提升不明显,后续可通过施主掺杂和四方相结合进一步提升其性能。

参考文献:

- [1] HUANG Jibo, YAO Manwen, YAO Xi. A novel approach to improving the electromechanical properties of PZT-based piezoelectric ceramics via a grain coating

- modification strategy [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(11): 16294-16302.
- [2] JIANG Laiming, LU Gengxi, YANG Yang, et al. Multichannel piezo-ultrasound implant with hybrid waterborne acoustic metastructure for selective wireless energy transfer at megahertz frequencies[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(44): 2104251.
- [3] 成炎炎, 李坤, 陈森, 等. A、B 位空位比对 PZT 压电性能的影响[J]. *压电与声光*, 2019, 41(1): 25-29.
CHENG Yanyan, LI Kun, CHEN Sen, et al. Effects of A/B vacancies ratio on the piezoelectric performance of PZT ceramics[J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2019, 41(1): 25-29.
- [4] FEI Xuan, LIN Xiujuan, WANG Chao, et al. Sb_2O_3 -modified lead zirconate titanate piezoelectric ceramics with enhancing piezoelectricity and low loss[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(1): 501-512.
- [5] ZOU Lingfang, LI Zhu'an, GAO Zonglong, et al. Microstructure and electric properties of Pr-doped $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(14): 19328-19339.
- [6] KOUR P, PRADHAN S K, KUMAR P, et al. Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in La-modified PZT ceramics[J]. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2016, 122(6): 1-7.
- [7] FENG Yu, LI Wanlun, XU Dong, et al. Enhanced piezoelectric properties and constricted hysteresis behaviour in PZT ceramics induced by $Li^+ - Al^{3+}$ ionic pairs [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(42): 36118-36124.
- [8] LI Zhao, THONG Haocheng, ZHANG Yunfan, et al. Defect engineering in lead zirconate titanate ferroelectric ceramic for enhanced electromechanical transducer efficiency [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(1): 2005012.
- [9] DAMJANOVIC D, DEMARTIN M. Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1997, 9(23): 4943-4953.
- [10] DONG Yazhu, ZHOU Zhiyong, LIANG Ruihong, et al. Investigation into the phase structures and temperature stability of $BiScO_3$ - $PbTiO_3$ -based piezoelectric ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(2): 1558-1567.
- [11] WANG Lu, SUN Shengdong, LUO Huajie, et al. Boosted piezoelectricity with excellent thermal stability in tetragonal $NaNbO_3$ -based ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(4): 2367-2374.
- [12] XUE Haoyue, ZHENG Ting, WU Jiagang. Insights into the correlation between tetragonal phase and temperature stability of potassium sodium niobate based ceramics from domain behaviors [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2022, 8(6): 2100257.
- [13] KOU Qiangwei, YANG Bin, SUN Yuan, et al. Tetragonal (Ba, Ca) $(Zr, Ti)O_3$ textured ceramics with enhanced piezoelectric response and superior temperature stability [J]. *Journal of Materiomics*, 2022, 8(2): 366-374.
- [14] YAN Yongke, YANG Lijuan, ZHOU Yuan, et al. Enhanced temperature stability in $\langle 111 \rangle$ textured tetragonal $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ piezoelectric ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(10): 104101.
- [15] KWON Y H, SHIN D J, LEE G H, et al. Sintering temperature dependent piezoelectric properties of (Bi, Na) TiO_3 -(Ba, Sr) TiO_3 ceramics [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(8): 10422-10427.
- [16] MISHRA P, SONIA, KUMAR P. Effect of sintering temperature on dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of BZT-BCT 50/50 ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 545: 210-215.