

PNW 和 PMS 变化对 PNW - PMS - PZT 压电陶瓷结构和性能的影响

裴志斌¹, 杜红亮², 张孟¹, 朱层林³, 屈绍波¹

(1. 空军工程大学理学院, 陕西西安 710051; 2. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西西安 710072; 3. 陕西教育学院, 陕西西安 710061)

摘要:采用传统陶瓷工艺制备了 $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})[(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_x(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})_y(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_z]\text{O}_3$ (PNW - PMS - PZT) 四元系压电陶瓷, 研究了室温下 PMS 和 PNW 含量对 PNW - PMS - PZT 相结构、介电性能和压电影响, 实验表明所有陶瓷样品的相结构为 100% 钙钛矿结构, 综合考虑 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 、 k_p 、 Q_m 和 T_c , 可以得出组分为 $x=0.06$, $y=0.02$, $z=0.92$ 的陶瓷可以用作大功率压电陶瓷变压器。

关键词:PNW - PMS - PZT 压电陶瓷; 介电性能; 压电性能

中图分类号: TM282 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009 - 3516(2006)02 - 0067 - 03

近年来, 随着压电陶瓷变压器被应用于彩色液晶显示背光电源。关于大功率压电陶瓷变压器的研究也成为热点^[1-3]。和传统绕线式变压器相比, 压电陶瓷变压器具有高升压比、高转换率、耐高压高温与短路烧毁、耐潮湿、抗电磁干扰、节约有色金属, 且体积小、重量轻等优异性能, 特别适应电子电路向集成化、片式化发展的趋势^[4]。目前, 压电陶瓷变压器已广泛应用于笔记本电脑、数码相机、掌上电脑、移动电话、传真机、复印机等电子信息类产品^[4-5]。压电陶瓷变压器使用的是机电耦合系数 k_p 和机械品质因数 Q_m 双高的压电陶瓷材料^[6]。广泛的研究表明: $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (PMS - PZT) 是 k_p 和 Q_m 均高的压电材料, 并且还具有良好的时间稳定性、损耗小的特点。但是, PMS - PZT 存在介电常数低、烧结温度高的缺点^[7-8], 不能满足大功率压电陶瓷变压器对高介电常数的要求。

1 实验

1.1 样品制备

选用分析纯的 Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SrCO_3 、 NiO 、 WO_3 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 。根据准同型相界附近 PNW - PMS - PZT 的组成确定本实验选择的配方: $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})[(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_x(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})_y(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_z]\text{O}_3 + 0.25\text{wt}\%(\text{CeO}_2) + 1\% \text{mol}(\text{PbO}) + 0.2\% \text{wt}(\text{MnO}_2)$, $x + y + z = 1$, 其中 $x = 0.05, 0.06, 0.07, 0.08$; $y = 0.02$; $z = 0.93, 0.92, 0.91, 0.90$ (简称为 P1, P2, P3, P4)。 $x = 0.06$; $y = 0.01, 0.03, 0.04$; $z = 0.93, 0.91, 0.90$ (简称为 P5, P6, P7)。为了改善压电陶瓷的性能, 本实验中添加了少量的 Sr、Mn 和 Ce。

采用传统的陶瓷制备工艺, 其详细工艺流程如下: ①按摩尔比称取适量的原料粉体, 在乙醇中以锆球为媒体行星球磨 12 h; ②将粉料烘干, 然后并将所获得的配合粉料在 850 °C 预烧, 再经球磨粉碎后造粒、干压成型; ③排除 PVA, 在 1 075 °C - 1 200 °C 烧结 2 h。为避免烧结过程中 PbO 的挥发, 在加盖的刚玉坩埚中放置适量的 PbO - ZrO_2 埋粉。④陶瓷样品表面精磨, 被银电极, 进行介电性能测试。⑤在 120 °C 的硅油浴中加直流电压 3 kV/mm 极化 30 min, 放置 24 h 后测其压电性能。

1.2 组成相分析与性能测试

收稿日期: 2004 - 05 - 23

基金项目: 国家自然科学基金(1047407)和空军工程大学理学院科研基金资助项目

作者简介: 裴志斌(1959 -), 男, 河南武陟人, 教授, 主要从事电子材料及器件研究。

采用 XRD 技术测定试样的相结构,仪器为日本理学 DMX - III C 型, $\text{CuK}\alpha$ 辐射。用 TH2816 型精密 LCR 测试仪测出室温下 1 kHz 的电容值 C 和介电损耗值 $\tan \delta$, 根据 $\epsilon_r = Ct/\epsilon_0 A$, t 为试样厚度, A 为试样的面积, ϵ_0 为真空介电常数 ($8.85 \times 10^{-12} \text{F/M}$); 利用 ϵ_r 的异常来确定 T_c , 具体方法是测出 ϵ_r 与 T 的关系曲线(温度范围: $50^\circ\text{C} - 410^\circ\text{C}$) 根据 ϵ_r 的峰值位置求得居里温度 T_c ; 压电常数 d_{33} 由中科院 ZJ - 2 型准静态 d_{33} 测量仪测出。根据谐振 - 反谐振法由 HP4192A 型精密阻抗分析仪测出谐振频率和反谐振, 再算出 k_p 和 Q_m 。

2 结果与讨论

2.1 PNW 含量的变化对 PNW - PMS - PZT 陶瓷显微组织的影响

XRD 测试结果表明, 所有陶瓷样品中钙钛矿结构的含量均为 100%。图 1 中, 烧结温度一定的情况下, 随着 PNW 含量的增加, 晶粒逐渐长大。P5 较小, 未发育完全, P2 长大, 晶界清晰, 晶形饱满, 成瓷性良好。

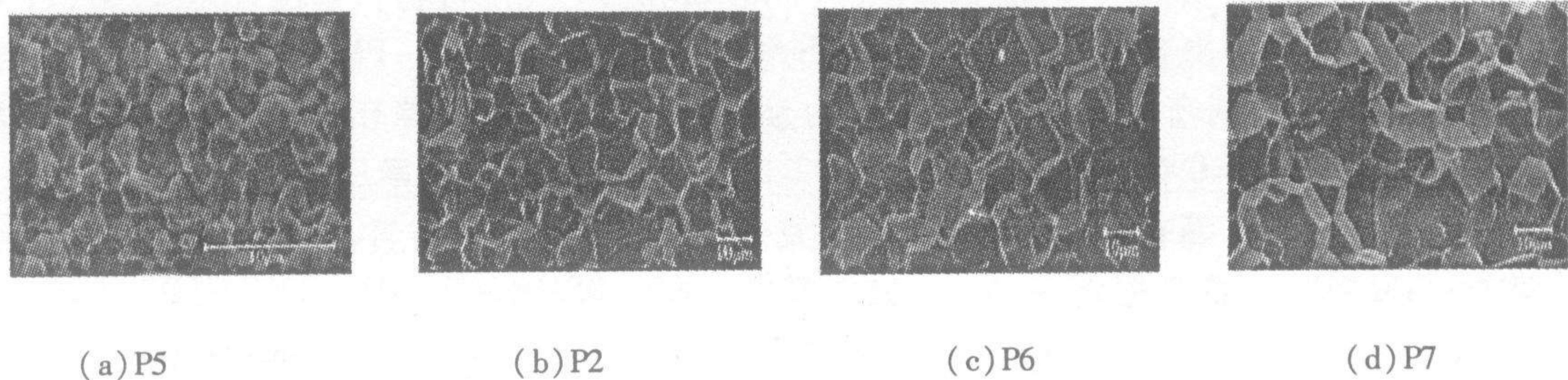


图 1 不同 PNW 含量的 PNW - PMS - PZT 压电陶瓷在 1150°C 烧结的样品断面的 SEM 照片

2.2 PMS 和 PNW 变化对 PNW - PMS - PZT 陶瓷介电性能的影响

表 1 可以看出, 弛豫铁电体 PNW 的加入使 PMS - PZT 体系的介电常数总体增大, 其原因有以下 3 个方面: 第一, 具有高介电常数的 PNW 的加入; 第二, 由于 PNW 的加入, 晶粒变大, 减少了畴界, 极化时电畴容易定向所致; 第三, PNW 的加入使居里峰向低温侧移动, 提高了常温下的介电常数; 随着 PMS 的增加, ϵ_r 逐渐减小, $\tan \delta$ 增大, 这是由于随着 PMS 的增加产生数量相当大的空间电荷, 空间电荷对畴壁运动产生很大的抑制作用, 使材料变“硬”所致。随着 PNW 含量的增加,

表 1 PNW 含量对 PNW - PMS - PZT 压电陶瓷介电性能的影响

组成	含量	ϵ_r	$\tan \delta$ (%)	$T_c/^\circ\text{C}$
P1	5% mol PMS	2 234	0.47	225
P2	6% mol PMS	2 138	0.584	205
P3	7% mol PMS	2 048	0.628	190
P4	8% mol PMS	1 392	0.748	175
P5	1% mol PNW	1 870	0.532	220
P6	3% mol PNW	1 328	0.929	190
P7	4% mol PNW	1 314	0.830	170

先增加, 然后减小, 这是因为 PNW 具有高的介电常数, 所以一开始样品的介电常数随着 PNW 含量的增加而增加, 然而, 随着 PNW 含量的增加, 材料的相结构由四方相转变为三方相, 故 ϵ_r 减小; T_c 随着 PMS 和 PNW 含量的增加而减小, 这可以用成分起伏理论来解释, 由于 PMS 和 PNW 是具有较低的 T_c 的弛豫铁电体, 而 PZT 具有较高的 T_c , 所以, PNW - PMS - PZT 压电陶瓷的居里温度随 PMS 和 PNW 含量的增加而减小。

2.3 PMS 和 PNW 变化对 PNW - PMS - PZT 压电陶瓷压电性能的影响

从图 2 和图 3 中可以看出, 随着 PMS 的增加, k_p 和 d_{33} 逐渐减小, Q_m 总体增大。这是由于随着 PMS 的增加, 进入 B 位的 Mn^{2+} 数量增加, 出现在晶格结构上氧缺位的数量也增加, 这样使 PNW - PMS - PZT 陶瓷体内的受束缚的空间电荷密度加大, 这些束缚空间电荷不参与电导, 但在热、电场等因素的激发下, 则可能在一定空间积聚, 对畴壁运动产生很大的抑制作用。另外, 氧缺位的出现将使钙钛矿结构的三维氧八面体族产生明显的歪曲、畸变, 使电畴转向受到更大的阻力, 因而使材料变“硬”。

从图 4 和图 5 中可以看出, 当 PNW 的含量低于 0.02% mol, 随着 PNW 的增加, 晶粒逐渐长大, k_p 和 d_{33} 增加, 然而, 当 PNW 的含量高于 0.03% mol 时, 材料的相结构由四方相转变为三方相, 材料组成离开了准同型相界, k_p 和 d_{33} 降低。随着 PNW 含量的增加, Q_m 始终降低, 这是由于晶粒长大的原因。

3 结论

1) 采用传统电子陶瓷工艺成功的制备了具有 100% 的钙钛矿结构 PNW - PMS - PZT 四元系压电陶瓷。

2)随着 PMS 含量的增加,材料逐渐变“硬”, ϵ_r 、 k_p 和 d_{33} 逐渐减少, $\tan \delta$ 和 Q_m 逐渐增加;当 PNW 含量小于 2% mol,随着 PNW 含量的增加, ϵ_r 、 $\tan \delta$ 、 k_p 和 d_{33} 增加, Q_m 降低,当 PNW 含量大于 2% mol,随着 PNW 含量的增加, ϵ_r 、 $\tan \delta$ 、 k_p 和 d_{33} 增加, Q_m 降低。

3)综合考虑 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 、 k_p 、 Q_m 和 T_c ,可以得出 $x=0.06$ 、 $y=0.02$ 、 $z=0.92$ 的陶瓷可以用作大功率压电陶瓷变压器。其性能为: $\epsilon_r=2138$ 、 $\tan \delta=0.0058$ 、 $k_p=0.613$ 、 $Q_m=1275$ 、 $d_{33}=380$ pC/N、 $T_c=205$ °C。

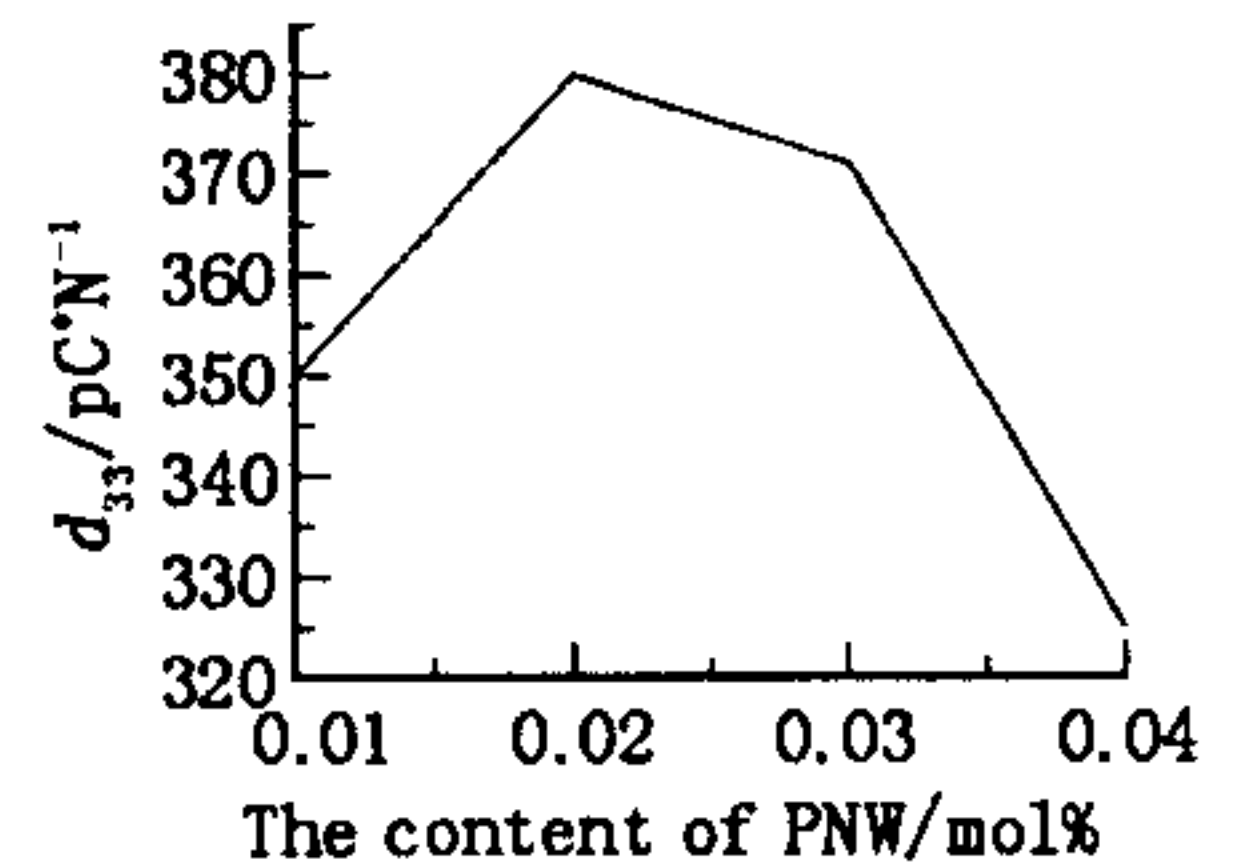
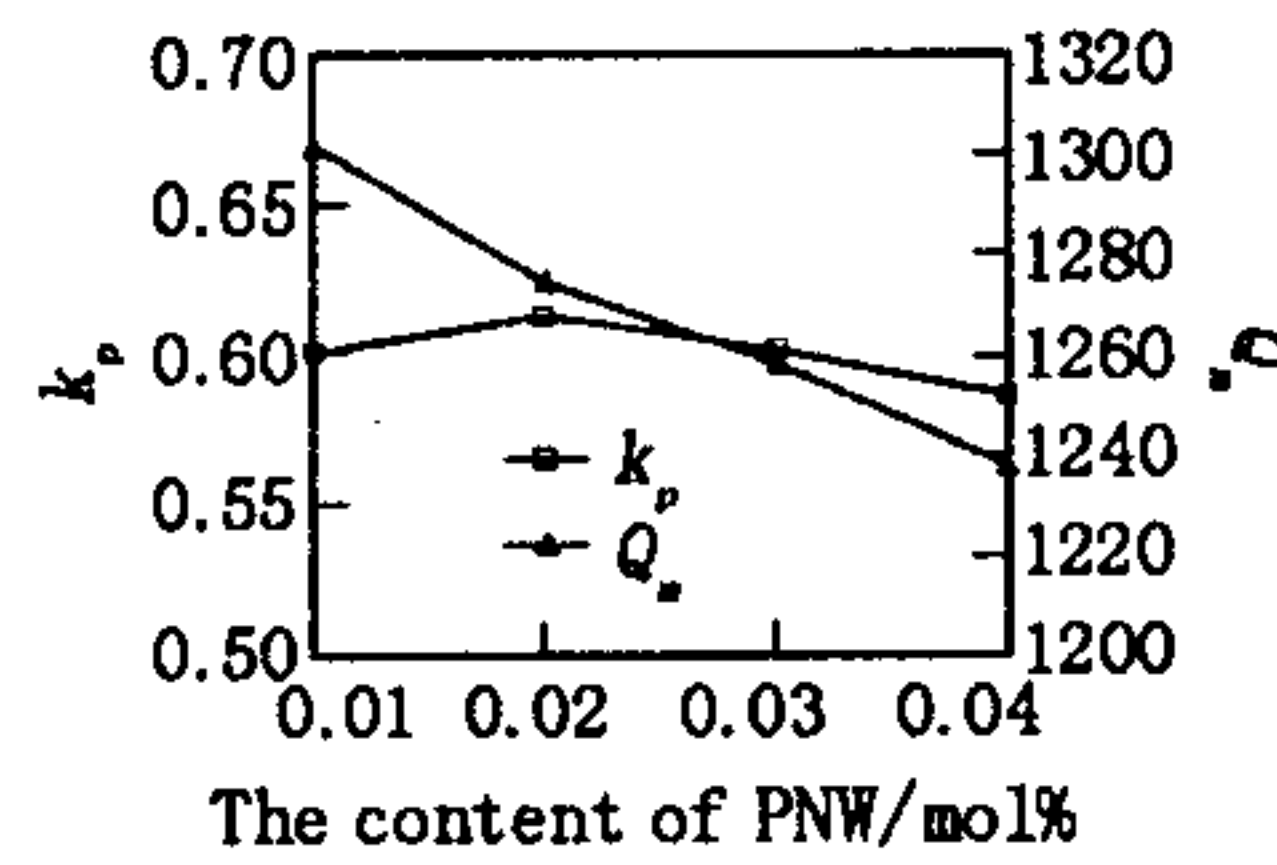
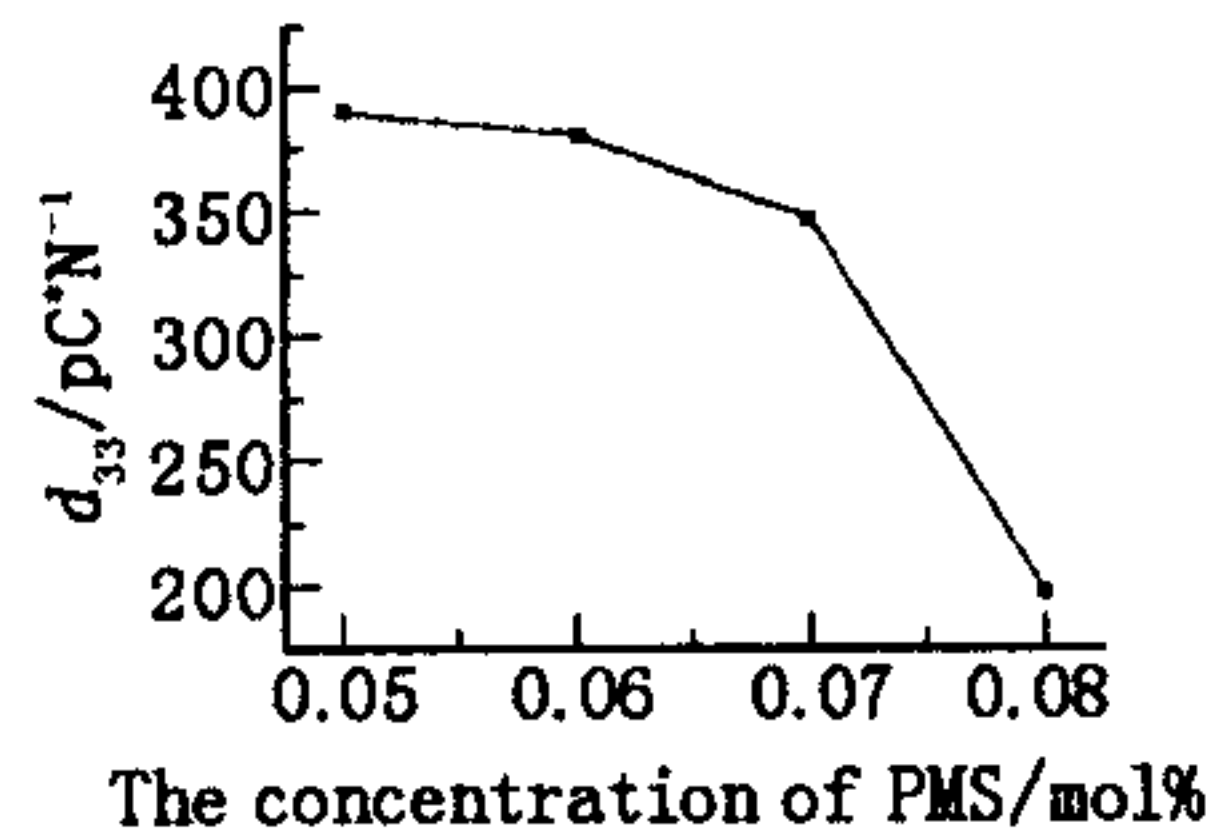
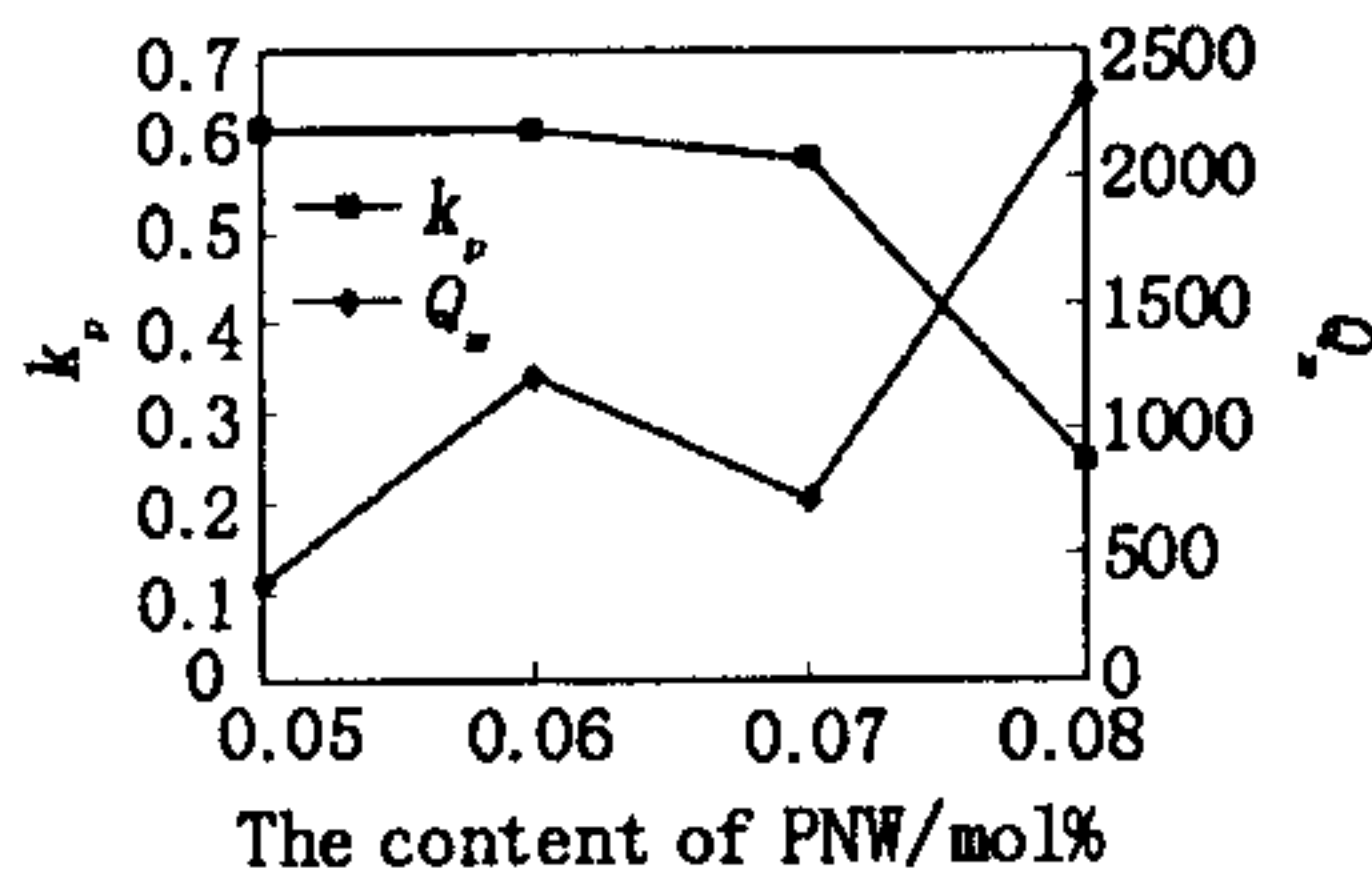


图2 PMS 对 k_p 和 Q_m 的影响 图3 PMS 对 d_{33} 的影响 图4 PNW 对 k_p 和 Q_m 的影响 图5 PNW 对 d_{33} 的影响

参考文献:

- [1] Yoo J H, Lee Y W, Yoon K H, et al. Microstructural Electrical Properties and Temperature Stability of Resonant Frequency in $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics for High - Power Piezoelectric Transformer[J]. Jpn J Appl Phy, 2001, 40 (5A), Part1: 3256 - 3259.
- [2] Hu J, Fuda Y, Katsimp M, et al. A Study on the Rectangular - Bar - Shaped Multilayer Piezoelectric Transformer Using Length Extensional Vibration Mode[J]. Jpn J Appl Phy. 1999, 38 (5B), Part1: 3208 - 3212.
- [3] Futakuchi T, Sugimori H, Horii K, et al. Preparation of Piezoelectric Ceramic Transformer Operating in Bending Vibration Mode [J]. Jpn J Appl Phy 1999, 38 (6A), Part1: 3596 - 3600.
- [4] 白辰阳, 桂治轮, 李龙土. 压电变压器的研究和开发进展[J]. 压电与声光. 1998, 20(3) 175 - 179.
- [5] 向勇, 谢道华. 新型片式元器件在电子信息技术领域的应用[J]. 电子元件与材料, 2001, 20(3) 16 - 18.
- [6] Li Longtu, Yao Yijin, Mu Zhenhan. Piezoelectric Ceramic Transformer[J]. Ferroelectrics, 1980, 28: 403 - 406.
- [7] Yoon Seok - Jin, Kang Hyung - Won, Kucheiko S I, et al. Piezoelectric Properties of $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5-x}\text{La}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})]\text{O}_3$ Ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(9): 2473 - 2476.
- [8] Gao Y K, Chen Y H, Viehland D, et al. Eu and Yb Substituent Effects on the Properties of $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.52}\text{Zr}_{0.48})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics: Development of a New High - power Piezoelectric with Enhanced Vibrational Velocity[J]. Jpn J Appl Phys, 2001, 40: 687 - 693.

(编辑:姚树峰)

The Effect of PNW and PMS Change on Microstructure and Properties of PNW - PMS - PZT Ceramics

PEI Zhi - bin¹, DU Hong - liang², ZHANG Meng¹, ZHU Ceng - lin³, QU Shao - bo¹

(1. The Science Institute, Air Force Engineering University, Xi'an, Shaanxi 710051, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China; 3. Shaanxi Institute of Education, Xi'an, Shaanxi 710061, China)

Abstract: $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})[(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_x(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})_y(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_z]\text{O}_3$ piezoelectric ceramics (abbreviated as PNW - PMS - PZT) are synthesized by traditional ceramics process. The effect of the content of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ (abbreviated as PMS) and $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (abbreviated as PNW) on phase structure, dielectric and piezoelectric properties at indoor temperature is investigated in detail. The experiment shows that when the phase structures of all the ceramics specimens are of 100% Perovskite structure and ϵ_r 、 $\tan \delta$ 、 k_p 、 Q_m 、 T_c (and sintering temperature) are taken into consideration comprehensively, the obtained ceramics with composition of $X=0.06$ 、 $Y=0.02$ 、 $Z=0.92$ can be used for high - power piezoelectric transformer.

Key words: PNW - PMS - PZT piezoelectric ceramics; dielectric properties; piezoelectric properties