

锆钛酸铅 PZT 压电陶瓷的制备及其性能研究

张艾丽, 米有军

(山西省玻璃陶瓷科学研究所, 太原 030013)

摘 要 以具有优良压电性能的二元系固溶体锆钛酸铅(PZT)材料为研究对象,以其制备工艺、结构和性能作为主要研究内容,通过高温固相烧结方法对 PZT 的合成规律进行了研究,使用 XRD 谱、Raman 谱结构表征手段和 XPS、热膨胀、介电测量等物性测试技术研究了它们的晶体结构、晶粒尺寸与性能的关系,以及合成条件对铁电材料的微观结构和性能的影响。

关键词 锆钛酸铅;居里温度;压电性;介电性能

中图分类号:TQ174.75

文献标识码:A

二元系压电陶瓷锆钛酸铅($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 简称 PZT)是目前应用最广泛的压电铁电陶瓷材料。由于它具有居里温度高、压电性强、易掺杂改性、稳定性好等特点,自 20 世纪 60 年代以来,一直是人们关注和研究的热点,在压电陶瓷领域中占主导地位。锆钛酸铅是 PbZrO_3 和 PbTiO_3 的固溶体,具有 ABO_3 型钙钛矿结构, PbTiO_3 和 PbZrO_3 是铁电体和反铁电体的典型代表,Zr 和 Ti 属于同一副族, PbTiO_3 和 PbZrO_3 具有相似的空间点阵形式,但两者的宏观特性却有很大的差异,如此大的差异引起了人们的广泛关注,研究钛酸铅和锆酸铅的固溶体后发现 PZT 具有比其它铁电体更优良的压电和介电性能,PZT 以及掺杂的 PZT 系列铁电陶瓷成为近些年研究的焦点,对 PZT 制备工艺及其微观结构进行分析研究具有重要意义。

1 PZT 制备过程

压电陶瓷性能的好坏与它的制造工艺关系非常密切。对于同一配方,工艺条件变化可以引起材料性能上的很大差异。在生产中必须严格控制工艺过程。PZT 型压电陶瓷的生产过程一般包

括以下几个步骤:配料、混合、预烧、粉碎、成形、排塑、烧结、被电极、极化、测试。其中预烧是关键工序之一,这个工序包含了 4 种物理学过程:粒子的线膨胀(室温 $\sim 400^\circ\text{C}$),固相反应(400°C 到 750°C)、样品收缩($750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$)、晶粒长大(800°C 以上)。

1.1 PZT 按原料纯度计算原料用量

原料种类及纯度见表 1。

制备分子式为 $\text{PZT}(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 + 0.5\%\text{Cr}_2\text{O}_3 + 0.3\%\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 压电陶瓷,按原料纯度计算的原料用量(%)见表 2。

1.2 PZT 的预烧

在 660°C 左右保温 1.5h 生成 PbTiO_3 ,到 850°C 左右再保温 2h,以生成 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 。

预烧温度太低,反应不充分,性能下降。预烧温度太高,易造成氧化铅大量挥发,不仅使预烧块难于粉碎,而且降低烧结活性。必须保持氧化气氛。烧成温度 1200°C 。

1.3 PZT 的极化

极化电场	$3 \sim 5\text{mV/m}$
极化温度	$100 \sim 105^\circ\text{C}$
极化时间	热油 20 min,冷油 5 min。

收稿日期:2013-04-28

表 1 原料种类及纯度

原料名称	纯度	原料名称	纯度
铅丹 Pb_3O_4	98.0	二氧化钛 TiO_2	99.0
碳酸锶 SrCO_3	97.0	三氧化铁 Fe_2O_3	98.9
二氧化锆 ZrO_2	99.5	三氧化二铬 Cr_2O_3	99.0

表 2 按原料纯度计算的原料用量(%)

	Pb_3O_4	SrCO_3	ZrO_2	TiO_2	Cr_2O_3	Fe_2O_3
纯原料需要量(%)	68.11+1.5	2.3	19.32	12.53	0.5	0.3
原料纯度(%)	9897	99.5	99	99	98.9	
实际原料用量(%)	71.0	2.37	19.4	12.65	0.51	0.30
1kg 坯料实际配料量(g)	$1000 \times 71\%$ =710	$1000 \times 2.37\%$ =23.7	$1000 \times 19.4\%$ =194	$1000 \times 12.65\%$ =126.5	$1000 \times 0.51\%$ =5.1	$1000 \times 0.30\%$ =3.0

2 PZT 陶瓷的性能

2.1 材料的微观结构决定其性能

从结构看,晶胞中的 B 位置可以是 Ti^{4+} ,也可以是 Zr^{4+} ,随 Zr/Ti 比例不同,结构发生变化。在室温下 $x0.53$ 为四方铁电相 FT; $0.53x0.95$ 为三角铁电相 FR,包括高温铁电相 FR(HT)和低温铁电相 FR(LT); $x0.95$ 为正交反铁电相 Ao ; $x=0.53$ 附近存在一条三角—四方相界,称为准同型相界,在该相界区域内,铁电四方相和铁电三方相两相共存,自发极化的取向增多,因而在准同型相界附近时,PZT 具有最强的压电性能。

2.2 材料性能与合成工艺关系非常密切

为了获得性能优良的 PZT 陶瓷,人们研究并尝试了各种合成方法:固相烧结法;溶胶凝胶法;共沉淀法;水热合成法;球磨法等。化学方法合成出的样品纯度和均匀性比较好,但其工艺复杂且成本高。其中固相烧结法是 PZT 传统的制备方法,由于 PbO 在高温时易挥发,所以对反应环境要求比较高。

3 结论

3.1 用传统的高温固相烧结方法合成了 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 材料(简称 PZT),通过 XRD 谱和 Raman 谱结构表征结果确定最佳合成条件为:

预烧 $\text{WP}=83$ 温度 850°C ,最终烧结温度 1200°C ,具有四方相结构。通过变温 Raman、介电常数以及热膨胀等一系列物理性质的测试,发现在 395°C 附近存在相变,确定了居里温度为 395°C 。

3.2 本文在高压高温极端条件下研究了 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 的合成规律及其结构特点。结果表明直接以氧化物为原料,在相同压力,不同温度下,反应过程与固相烧结反应过程相同,首先生成中间相 PbTiO_3 。 881°C 时,开始有 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 生成,进一步升温又分解为 PbTiO_3 ,说明在高压下 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 不稳定。

参考文献

[1] 李小兵. PZN—PZT 压电陶瓷及其 PVDF 压电复合材料的制备和性能[J]. 复合材料学报. 2002,19(3):70—74

[2] 董火民. $x\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{PbZrO}_3$ 压电陶瓷的研究[J]. 压电与声光. 1999,21(4):329—336

[3] 无机非金属材料工学/林宗寿主编. 3 版. 武汉:武汉理工大学 2008. 8. 第三版 304—364

[4] 陶瓷工艺学/华南工学院主编. 北京市:中国建筑工业出版社,1981

[5] 精细陶瓷材料/江东亮主编. 北京市:中国物资出版社,2000

[6] 电介质材料物理和应用/李景德 雷德铭主编. 广州市:中山大学出版社,1992