

文章编号: 1000-324X(2003)03-0590-05

# 锰掺杂对 0.2PZN-0.8PZT 陶瓷压电性能的影响

侯育冬, 杨祖培, 高峰, 屈绍波, 田长生

(西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072)

**摘 要:** 研究了锰掺杂对 0.2PZN-0.8PZT(PZNT) 陶瓷微观结构及压电性能的影响, 结果表明: 随锰离子的添加, 陶瓷晶粒长大, 烧结致密; 晶格发生畸变, 体系的相结构由四方相向三方相过渡, 居里点降低. 此外, 锰掺杂使材料体系“变硬”,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  和  $\tan\delta$  变小,  $Q_m$  值增加, 同时瓷体较高的致密度又保证了  $K_p$  不致降低.

**关 键 词:** 锰掺杂; PZN-PZT; 压电性能

**中图分类号:** TM282 **文献标识码:** A

## 1 引言

铌锆酸铅 (PZN) 是典型的弛豫型铁电体, 具有 140°C 高居里点和良好的介电、压电特性. 将 PZN 与 PZT 进行复合形成三元系压电陶瓷具有极为优异的压电性能<sup>[1~3]</sup>. 为了进一步提高 PZN-PZT 的压电活性, 满足压电变压器、压电马达等大功率器件的特殊要求, 需加入各种硬性杂质 (多为过渡族金属离子) 进行改性. 锰是一种常用的硬性添加元素, 研究表明, 适量的锰掺杂可大大提高 PZT 材料的机械品质因素  $Q_m$ , 同时又不会降低机电耦合系数  $K_p$ <sup>[4,5]</sup>. 然而, 有关锰掺杂影响 PZN-PZT 陶瓷的微观结构和压电性能的研究尚未见报道.

本研究旨在通过锰掺杂对 PZN-PZT 陶瓷微观结构和压电特性影响的研究, 揭示锰掺杂对材料压电性能影响的微观机制.

## 2 实验

陶瓷的制备采用二次合成法, 其基本的组分是:

PZNT:  $\text{Pb}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.80}\text{O}_3 + x\text{wt}\%\text{MnO}_2 (x = 0 \sim 1)$

其工艺过程大致是: 预先在 1000°C, 4h 合成  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ , 再按配比加入分析纯的  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrCO}_3$  和  $\text{MnO}_2$ , 用锆球球磨 12h, 在 850°C 保温 2h 预合成; 烧块粉碎后, 加入粘合剂干压成型, 压强为 100MPa, 排胶后于 1000~1150°C 保温 2h 烧结.

用 XRD(DMX-III C, 日本) 对试样进行物相分析, 用 SEM(S-570, 日本) 对试样断面进行观察研究. 样品经披银后于硅油中, 在 120°C, 2500V/mm 极化 30min, 静置 24h 后, 测定其压电性能:  $d_{33}$  采用准静态  $d_{33}$  测量仪 (ZJ-2, 中国) 测试,  $K_p$ 、 $Q_m$  采用谐振-反谐振法测试, 由阻抗分析仪 (HP-4194A, 美国) 完成.

收稿日期: 2002-04-01, 收到修改稿日期: 2002-05-23

基金项目: 国家自然科学基金 (50002009)

作者简介: 侯育冬 (1974-), 男, 博士研究生. E-mail: tigerhyd@sina.com.cn

### 3 结果和讨论

#### 3.1 锰掺杂对 PZN-PZT 陶瓷相结构的影响

图 1 为烧结试样的 X 射线衍射图, 从图中可以看出, 在研究的掺锰含量范围内, 样品均为纯钙钛矿结构, 不含恶化介电和压电性能的焦绿石相. 此外, 从图 1 可以看出, 随锰含量的增加,  $2\theta = 45^\circ$  处表征四方相的衍射分峰逐渐消失. 根据图 1, 按照文献 [7] 的方法, 由体系 (002) 和 (200) 衍射峰, 计算出的晶格常数随锰含量的变化关系示于图 2. 图 1、2 表明, 锰的添加引起了晶格畸变, 材料体系由四方相逐渐向三方相过渡, 这与李承恩等人对 PZT 陶瓷掺锰改性的研究结果是一致的 [6].

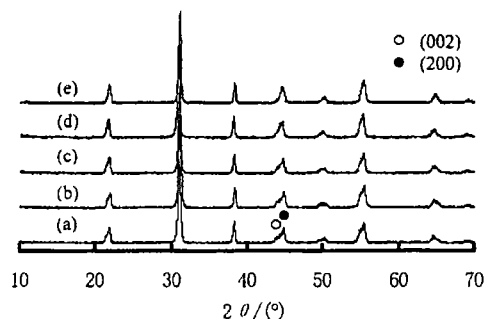


图 1 不同锰含量的 PZNT 陶瓷的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of PZNT with different amounts of manganese

(a)  $\text{MnO}_2$  0wt%; (b)  $\text{MnO}_2$  0.2wt%; (c)  $\text{MnO}_2$  0.5wt%; (d)  $\text{MnO}_2$  0.8wt%; (e)  $\text{MnO}_2$  1.0wt%

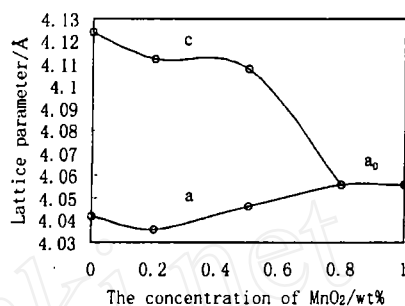


图 2 晶格常数随锰含量的变化关系  
Fig. 2 Variation of the lattice parameters with manganese content

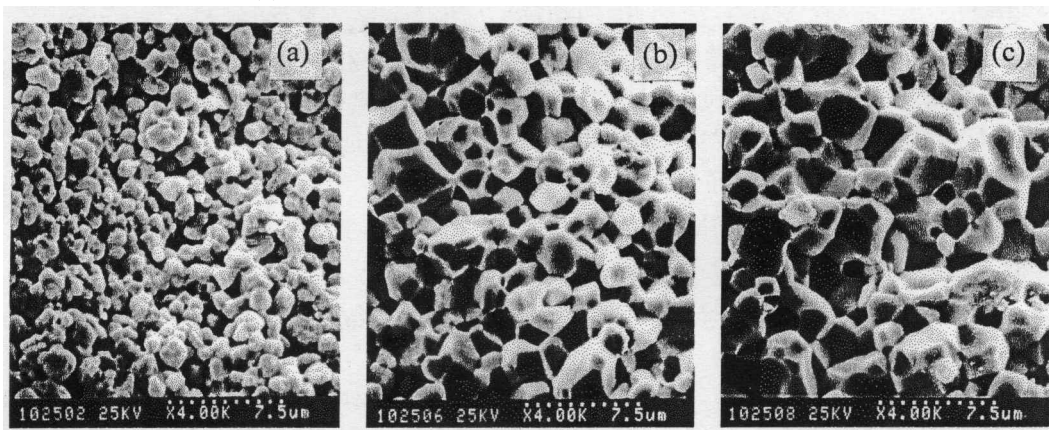


图 3 不同锰含量的 PZNT 材料烧结样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of the fractured surfaces of the sintered PZNT specimens with various manganese content

(a)  $\text{MnO}_2$  0wt%; (b)  $\text{MnO}_2$  0.5wt%; (c)  $\text{MnO}_2$  1.0wt%

#### 3.2 锰掺杂对 PZN-PZT 陶瓷晶粒大小及微观结构的影响

图 3 为相同烧结条件下不同锰含量的 PZNT 陶瓷断面的 SEM 照片, 图 4 为晶粒尺寸变化图. 由图 3 和 4 可见, 锰掺杂有利于陶瓷的烧结和晶粒的长大. 未掺锰的样品晶粒较小, 气

孔较多, 烧结未成瓷. 随锰添加量的增大, 样品致密度大大提高. 添加 0.5wt% 和 1wt%  $\text{MnO}_2$  的 PZNT 样品均形成了等轴晶 (图 3(b)、图 3(c)), 晶粒发育良好, 晶形饱满. 锰添加剂的引入由于在晶体形成过程中产生了适量的氧缺位, 可使烧结过程中的物质传递激活能大为降低, 因而促进了陶瓷烧结致密 [8,9].

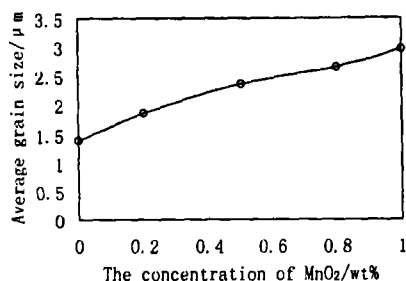


图 4 晶粒尺寸随锰含量的变化关系

Fig. 4 Variation of the average grain size with manganese content

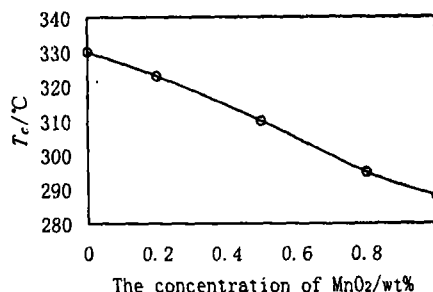


图 5 锰含量对 PZNT 陶瓷居里温度的影响

Fig. 5 Effects of manganese content on Curie temperature of PZNT ceramics

### 3.3 锰掺杂对 PZN-PZT 陶瓷居里温度的影响

图 5 为 PZNT 陶瓷居里温度随锰添加量的变化关系. 由图可见, 居里温度随锰含量的增加而线性降低, 这表明锰离子主要进入陶瓷的晶格中起到了改性的作用. 居里点的高低反映着铁电体材料三维氧八面体族中心的  $\text{Me}^{4+}$  自发定向偏离的稳定程度. 居里点高, 则相应材料的  $\text{Me}^{4+}$  所处势阱较深, 即处于自由能较低的状态, 需要较大的热运动能才足以摧毁铁电态. 而这种自由能的高低, 是由八面体中  $\text{Me}^{4+}$  与它紧邻的  $\text{O}^{2-}$  相互作用能大小所决定. 熔点的高低大体可以表征离子结合能的大小 [8].  $\text{MnO}_2$  在高温下转变为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (3.4 节中将进一步讨论这一问题),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的熔点为  $1564^\circ\text{C}$ , 低于  $\text{TiO}_2$  ( $1840^\circ\text{C}$ ) 和  $\text{ZrO}_2$  ( $2715^\circ\text{C}$ ) [10], 故说明上述三种金属与氧之间的键能是依次递增的. 因而, PZNT 陶瓷中随锰含量的增加, Mn-O 之间的弱耦合逐渐增多, 使材料铁电态的稳定性逐渐降低, 仅需要相对较低的能量, 就可破坏不对称的平衡, 这就解释了实验中 PZNT 随锰含量的增加, 居里点下降的现象.

### 3.4 锰掺杂对 PZN-PZT 陶瓷压电性能的影响

图 6、7 和 8 分别示出了相同烧结条件下锰含量对 PZNT 陶瓷  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、 $\tan\delta$ 、 $d_{33}$ 、 $K_p$  和  $Q_m$  的影响.

由图 6 可见, 锰的添加引起材料相对介电常数  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  的线性降低, 而对于介电损耗  $\tan\delta$ , 随锰的添加, 整体成下降趋势. 二氧化锰添加量为 0.5wt% 时,  $\tan\delta$  达到最低值 0.002; 随锰含量进一步提高,  $\tan\delta$  略有上升, 二氧化锰添加量为 1.0wt% 时,  $\tan\delta$  为 0.005. 这主要是因为锰的过量添加导致晶粒异常长大, 微观结构不均匀所致 (图 3(c)). 对于实用的大功率压电陶瓷材料, 较低的  $\tan\delta$  是极为必要的, 因为这有利于降低压电器件工作过程中由于发热所导致的性能劣化. 从上述实验结果可见, 适量的锰掺杂 (>0.5 wt%) 可以有效的降低介电损耗  $\tan\delta$ .

压电常数  $d_{33}$  表征了极化方向与机械振动方向一致的材料的机械应力  $T$  与极化强度  $P$  之间的关系, 机电耦合系数  $K_p$  则反映了压电材料的机械能与电能之间的耦合关系. 从图 7 可见, 两者随锰含量增加具有相似的变化规律, 均是先降后升再降, 这与 Seok J Y 等人对  $\text{MnO}_2$  掺杂 PZT-PYW 体系的研究结果一致 [11].  $d_{33}$  与  $K_p$  受晶粒大小的影响 [9], 随晶粒尺

寸的增大而增大,但同时锰掺杂所引起的氧空位又阻碍了铁电畴壁的运动,降低了  $d_{33}$  与  $K_p$ . 因而,二者的综合作用决定了 PZNT 陶瓷  $K_p$  与  $d_{33}$  随锰含量增加的变化规律.

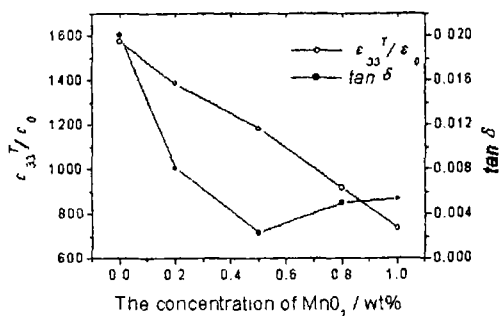


图 6 PZNT 材料的  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  和  $\tan\delta$  与锰含量的关系

Fig. 6 Relationship of  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  and  $\tan\delta$  with manganese content

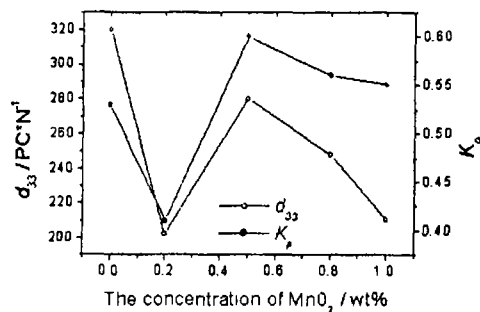
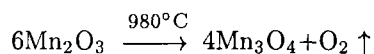
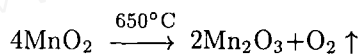


图 7 PZNT 材料的  $K_p$  和  $d_{33}$  与锰含量的关系  
Fig. 7 Relationship of  $K_p$  and  $d_{33}$  with manganese content

机械品质因素  $Q_m$  是衡量机械能损耗大小的参数,大功率压电器件的制造需要高  $Q_m$  的材料.从图 8 可见,锰的添加对  $Q_m$  的影响极大,添加 1wt% 二氧化锰的  $Q_m$  值为 1041,是不添加锰材料  $Q_m$  值 (84) 的 12 倍.从锰的添加使 PZNT 陶瓷  $Q_m$  值提高这一受主掺杂特性推断,锰只能以低于 +4 价的价态取代  $\text{Ti}^{4+}$  或  $\text{Zr}^{4+}$ .张凤鸣在对陶瓷添加剂二氧化锰的热分析研究中发现,  $\text{MnO}_2$  在从室温到  $1100^\circ\text{C}$  的升温过程中发生如下两步反应<sup>[12]</sup>:



本实验 PZNT 体系的烧结温度为  $1000 \sim 1150^\circ\text{C}$ ,因此估计锰是以 +3 价和 +2 价存在的.此外,李承恩等用 ESR 确定了锰在 PZT 材料中的价态,结果表明,锰在 PZT 材料中主要也是以  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  的方式共存<sup>[1]</sup>.

Mn 以  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  的方式取代晶格中的  $\text{Zr}^{4+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  位,其取代导致晶格上出现氧空位.氧空位的出现使钙钛矿结构的三维氧八面体族产生明显的畸变.扭曲的氧八面体使电畴转向产生“钉扎效应”,阻碍了极化翻转.此外,在高温烧结条件下,陶瓷中铅缺位浓度将略有减小,这也使缓冲作用被削弱<sup>[8]</sup>.因而锰掺杂使 PZNT 陶瓷“变硬”,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  和  $\tan\delta$  变小,  $Q_m$  值增加.

综上所述,对 0.2PZN-0.8PZT 体系进行适量的掺锰 (0.5wt%~1.0wt%),可于  $1000 \sim 1150^\circ\text{C}$

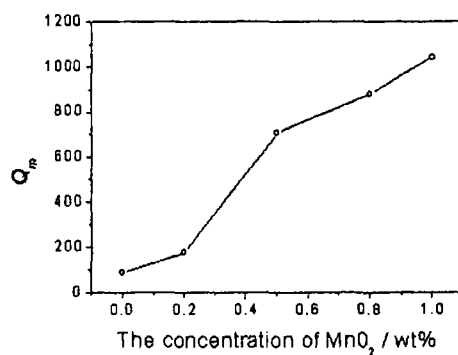


图 8 PZNT 陶瓷的  $Q_m$  与锰含量的关系  
Fig. 8 Relationship of  $Q_m$  with manganese content

中温烧结致密, 且在不降低机电耦合系数  $K_p$  的情况下, 大幅提高机械品质因素  $Q_m$  并降低介电损耗  $\tan\delta$ , 因而适合作为多层大功率压电器件材料使用.

#### 4 结论

1. 锰的添加引起了晶格畸变, 随锰含量的增加, 体系的相结构由四方相向三方相过渡.
2. 锰掺杂有利于 PZNT 陶瓷的烧结致密和晶粒的长大.
3. 居里温度随锰含量的增加而下降, 表明锰离子主要进入材料的晶格中起到了改性的作用
4. 锰离子以  $Mn^{2+}$  和  $Mn^{3+}$  的方式对材料进行硬性取代, 使材料  $Q_m$  升高, 同时瓷体较高的致密度又保证了  $K_p$  不致降低.

#### 参考文献

- [1] 贺连星, 李承恩 (HE Lian-Xing, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, 15 (2): 293-298.
- [2] 徐永利, 李尚平, 汪 鹏, 等 (XU Yong-Li, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, 15 (4): 673-677.
- [3] Fan H Q, Kim H E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84 (3): 636-638.
- [4] Takahashi S, Takahashi M. *J. Appl. Phys.*, 1972, 11 (6): 1231-1246.
- [5] Takahashi S. *Ferroelectrics*, 1982, 41 (1): 143-156.
- [6] 贺连星, 李承恩. 功能材料, 2000, 31 (5): 525-527.
- [7] Zhu W Z, Kholkin A L, Mantas P Q, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84 (8): 1740-1744.
- [8] 李标荣, 王筱珍, 张绪礼. 无机电介质. 武汉: 华中理工大学出版社, 1995. 114-138.
- [9] Masafumi K, Yoshio T, Atsushi M, et al. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2000, 108 (7): 633-637.
- [10] 马世昌. 无机化合物辞典. 第一版. 西安: 陕西科学技术出版社, 1998. 19-21.
- [11] Seok J Y, Amod J, Kenji U. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80 (4): 1035-1039.
- [12] 张凤鸣. 压电与声光, 1998, 20 (5): 358-360.

### Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of 0.2PZN-0.8PZT Ceramics

HOU Yu-Dong, YANG Zu-Pei, GAO Feng, QU Shao-Bo, TIAN Chang-Sheng

(Department of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The effects of manganese addition on the microstructure and piezoelectric properties of 0.2PZN-0.8PZT(PZNT) ceramics were investigated. The results reveal that the lattice structures of the piezoelectric materials are transformed from the tetragonal phase to the rhombohedral, the grain sizes are enhanced and their Curie temperatures are lowered with the increasing of manganese. On the other hand, the piezoelectric materials become more hard,  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  and  $\tan\delta$  decreasing but  $Q_m$  improving with the additions of manganese. Moreover, the high densification assures  $K_p$  out of decreasing.

**Key words** manganese doping; PZN-PZT; piezoelectric properties