

文章编号: 1000-324X(2002)03-0515-06

部分化学法制备 $\text{PbNb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷 及其电致应变性能研究

陈 铭, 姚 熹, 张良莹

(同济大学功能材料研究所, 上海 200092)

摘 要: 设计了部分化学法制备 $\text{PbNb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷粉体. 前驱体在 $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ 的预烧条件下形成钙钛矿晶相结构, 经行星球磨后获得亚微米级粒度分布的粉体. 采用流延法成型, 在 $1100^\circ\text{C}/4\text{h}$ 的烧结条件下获得了相对密度 $>97\%$, 晶粒大小约为 $4\mu\text{m}$ 的样品. 在组成为 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$ 的系列样品中, 随 Ti 含量增加, 样品出现从反铁电态向铁电态转变的趋势. 在 $y=0.06$ 的配方中, 在 $6\text{kV}/\text{mm}$ 场强下测得了 0.33% 的纵向应变.

关 键 词: 部分化学法; 反铁电陶瓷; 电致应变

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A

1 引言

在温度、电场和应力的诱导作用下, 掺 Nb 的 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷 (PNZST) 中会发生从反铁电相 (AFE) 到铁电相 (FE) 的相变过程, 这种相变所产生的结构变化会使得材料的热容、电荷、极化强度、晶胞体积等发生非线性变化^[1~3]. 早在六十年代, Berlincourt 等针对 PNZST 的外场诱导 AFE-FE 相变及其在机电换能方面的应用进行了大量研究^[4]. 进入八十年代, 随着对新型致动器 (actuator) 需求的出现, PNZST 陶瓷所具有的大电致应变的特点重新引起了人们对这类材料的关注^[5~8].

对于多晶陶瓷的电致应变而言, 应变量的大小及其重现性与陶瓷的化学组成均匀性、晶粒大小及其均匀性密切相关^[9], 而粉体的合成是确保陶瓷组成均匀、微观结构良好的基础. 传统的 PNZST 反铁电陶瓷采用固相法进行合成^[4~6,8], 无法达到微观的组成均匀. Yang P.^[7] 在固相法基础上将 Zr^{4+} 和 Ti^{4+} 改用金属醇盐的形式引入, 采用共沉淀-固相反应混合法合成了 PNZST. 此法和固相法相比, 粉体的化学组成均匀性得到改善, 但由于仍然采用氧化物的形式引入 Sn^{4+} , 陶瓷烧成温度仍高于 1200°C , 不利于 PNZST 陶瓷烧成过程中的 Pb 挥发控制以及制作多层结构致动器时降低内电极材料成本.

本文在共沉淀法的基础上设计了部分化学法来合成 PNZST 粉体. 该方法避免使用高成本的金属醇盐, 而在尽可能采用无机原料的基础上进一步提高了粉体化学组成均匀性, 同时陶瓷的烧结温度降低至 1100°C , 这使得在制作多层结构致动器时, 内电极材料可以使用相对成本较低的 Pd/Ag 来取代 Pt 用作内电极材料.

收稿日期: 2001-05-07, 收到修改稿日期: 2001-06-11

作者简介: 陈 铭 (1969-), 男, 博士研究生.

2 实验

2.1 粉体制备

以分析纯乙酸铅 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、五氧化二铌 (Nb_2O_5)、氧氯化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、四氯化锡 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和化学纯的四氯化钛 (TiCl_4) 为原材料, 粉体组成按照 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$ ($y=0.05$ 、 0.06 、 0.07 和 0.08) 进行配制。

首先采用共沉淀法获得 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 的共沉淀物, 共沉淀物经清洗除去 Cl^- 后, 通过胶溶作用与乙酸铅水溶液形成胶体溶液。在高速搅拌条件下将超细的 Nb_2O_5 ($D_{90} < 1\mu\text{m}$) 加入到胶体溶液中, 经烘干后获得 PNZST 的前驱体, 然后再经预烧和球磨得到最终的粉体。粉体制备的工艺流程详见图 1。

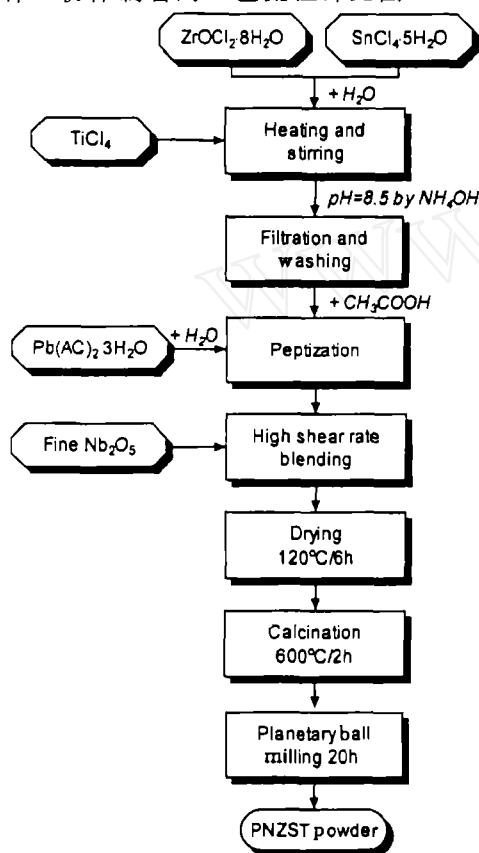


图 1 部分化学法制备 PNZST 陶瓷工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of a partial chemical method for preparation of PNZST ceramic powders

量温度范围 $-55 \sim 250^\circ\text{C}$ 、升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。电滞回线和应变的测量采用改进的 Sawyer-Tower 电路和 DGS-6A 型数显式电感测微仪组成的测试系统进行, 高压电场由 Trek 609A 型高压源产生, 测试信号为 0.6Hz 的三角波, 由计算机进行测试控制和数据采集。测量时, 样品浸没于硅油中, 以防止边缘飞弧。

2.2 样品制备

样品采用流延法成型。以聚乙烯缩丁醛 (PVB) 为粘合剂, 经流延制得约 $60\mu\text{m}$ 的陶瓷生膜, 然后再经叠片、热压、切割、排粘和烧结制得外形尺寸约为 $7\text{mm} \times 7\text{mm} \times 0.3\text{mm}$ 的薄方片样品, 样品上下两面经丝网印刷纯银浆料后烧银, 用作电性能测试。

2.3 粉体的表征及样品性能测试

分别采用 TA instruments 的 TGA 2050 型热重分析仪和 DSC 2910 型差扫描量热仪对 PNZST 前驱体进行热分析。TGA 采用高分辨率动态模式, 温度范围为 $30 \sim 800^\circ\text{C}$; DSC 的温度范围为 $30 \sim 600^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪对预烧后的粉体进行物相结构分析。

行星球磨后粉体的粒度及分布采用 Cilas Granulometer 1064 型激光粒度仪进行了测定。烧成样品的相对密度采用排水法进行测定, 微观结构通过 Shimadzu EPMA-8705QH2 电子探针微分析仪对样品的断口进行观察。

样品的介电常数与温度的关系采用计算机控制的 HP4284A LCR 温谱测试系统进行测定。测试电平 1V , 测试频率 1kHz , 测

3 结果和讨论

3.1 PNZST前驱体的分解及晶相形成

PNZST 前驱体的 TGA 和 DSC 测试结果见图 2. 在 100°C 左右, 由于残留的水分、乙酸挥发和结晶水分解在 DSC 曲线中产生了较大的吸热峰. 随着温度继续升高, Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 的水合氧化物开始分解, 在 270 和 310°C 左右出现的与之相关的两个吸热峰. 伴随分解进行, 前驱体在 $100\sim 450^\circ\text{C}$ 范围内出现较大程度 ($\sim 30\%$) 的失重, 在 600°C 以上前驱体分解基本完成, 重量趋于恒定.

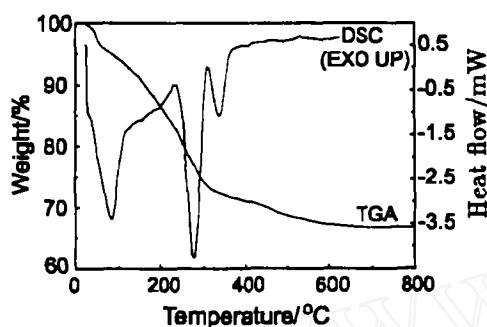


图 2 PNZST 前驱体的 TGA 和 DSC 曲线
Fig. 2 TGA and DSC curves of PNZST precursor

根据热分析的结果, 确定粉体预烧条件为 $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. 在此条件下粉体中已形成了完全的钙钛矿晶相结构, 其 XRD 曲线见图 3. 与固相法合成 PNZST 相比, 部分化学法的预合成温度降低约 $250\sim 300^\circ\text{C}$.

3.2 PNZST陶瓷的微观结构

由于共沉淀过程不可避免会产生团聚, 因此预烧后的粉体以 ZrO_2 球作为磨介、用行星球磨进行细化, 从而保证烧成后陶瓷样品的致密度. 经 20h 球磨后的粉体的粒度和粒度分布曲线分别见表 1 和图 4.

表 1 PNZST粉体粒度测试结果
Table 1 Particle size distribution of PNZST powder after planetary ball milling

\bar{D}	D_{50}	D_{90}	D_{\max}
0.52	0.37	1.21	0.52

在 $1100^\circ\text{C}/4\text{h}$ 的烧结条件下获得致密的样品, 用排水法测量样品的相对密度 $>97\%$. 从

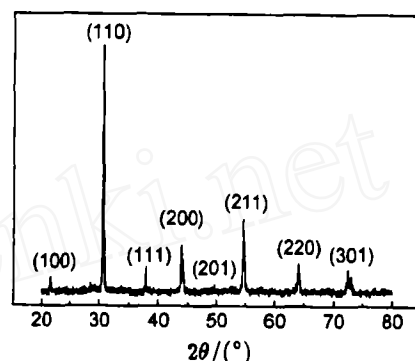


图 3 $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ 预烧后 PNZST 粉体的 XRD 曲线
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of PNZST powders calcined at 600°C for 2h

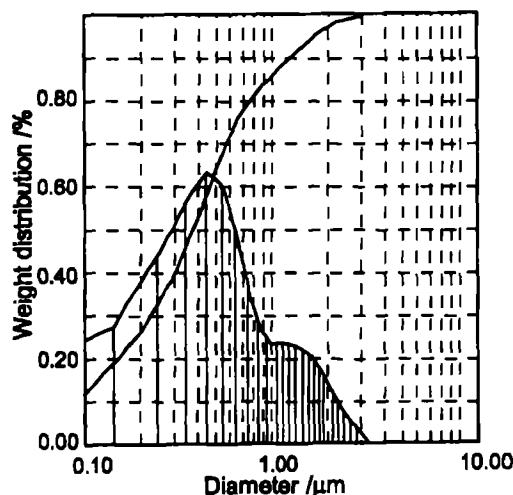


图 4 行星球磨后的 PNZST 粉体的粒度分布曲线
Fig. 4 Particle distribution of PNZST powder after planetary ball milling

图 5 中的样品断口 SEM 照片可见晶粒生长较为均匀, 无异常晶粒长大, 晶粒的平均大小约为 $4\mu\text{m}$.

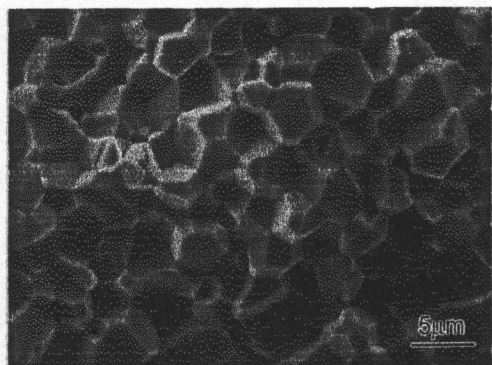


图 5 PNZST 断口 SEM 照片

Fig. 5 SEM photograph of fracture surface of PNZST samples

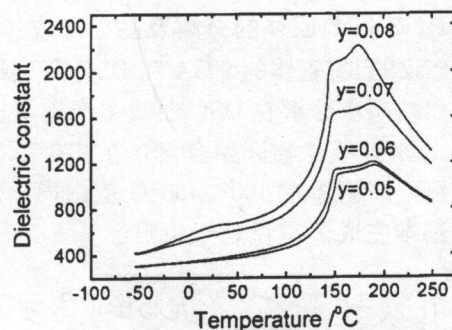


图 6 PNZST 样品的介电温谱

Fig. 6 Temperature dependence of dielectric constant of PNZST ceramics with composition of $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$

3.3 组成对介电及电致应变性能的影响

各组配方的介电温谱见图 6. 从图中可见, 不同组成样品的变化规律基本相同, 随温度升高发生两次相变, 依次是伪四方反铁电相 \rightarrow 伪立方反铁电相、伪立方反铁电相 \rightarrow 立方顺电相^[8]. 当 Zr/Sn 比不变时, 随 Ti 含量的增加, 介电常数峰值增大并且相变温度呈降低趋势.

样品的电滞回线及电致应变曲线见图 7. $y=0.05$ 和 $y=0.06$ 两组样品表现出典型的反铁电双电滞回线及电致应变, 随 Ti^{4+} 含量的增加, 样品的剩余极化强度和纵向应变均增大, 后者的剩余极化强度达到 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $6\text{kV}/\text{mm}$ 场强下的最大纵向应变达到 0.33%.

$y=0.07$ 的样品虽仍然表现出双电滞回线的特点, 但其电致应变曲线已呈现铁电相典型的“蝶形”应变曲线特点. 而 $y=0.08$ 的样品的第一圈电滞回线出现跃变, 第二圈为铁电态电滞回线, 这表明该样品初始状态应为反铁电相, 在电场作用下被诱导为亚稳铁电相.

依照 Smolensky 的组分起伏理论^[10], 对 PNZST 系统中, B 位同时被 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 三种离子占位, 材料在纳米尺度上的组份和结构是非均匀的, 在材料内部存在不同组份的成分富集微区, 其中 PbZrO_3 和 PbSnO_3 微区是各向同性的反铁电微区, 而 PbTiO_3 微区是强的铁电极性微区^[11]. 随 Ti^{4+} 含量增加, PNZST 中的 PbTiO_3 铁电微区数量增多, 而反铁电微区数量相应减少, 因此在介电温谱测试中出现介电常数峰值随 Ti^{4+} 含量增加而增大, 在强场测试时, 电滞回线和应变曲线出现从反铁电态到铁电态的渐变现象.

4 结论

设计了部分化学法制备 $\text{PbNb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 反铁电陶瓷粉体, 前驱体在 $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ 的预烧条件下形成了钙钛矿结构. 在低至 1100°C 的烧结温度下获得了相对密度 $>97\%$ 的样品, 从而在采用多层结构时, 内电极材料可以使用相对低成本的 Pd/Ag 取代 Pt. 在组成为 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$ 的系列样品中, 随 Ti 含量增加, 样品介电常数峰值增大, 并出现从反铁电态向铁电态转变的趋势. 在 $y=0.06$ 的配方中, 在 $6\text{kV}/\text{mm}$ 场强下测得了 0.33% 的纵向应变.

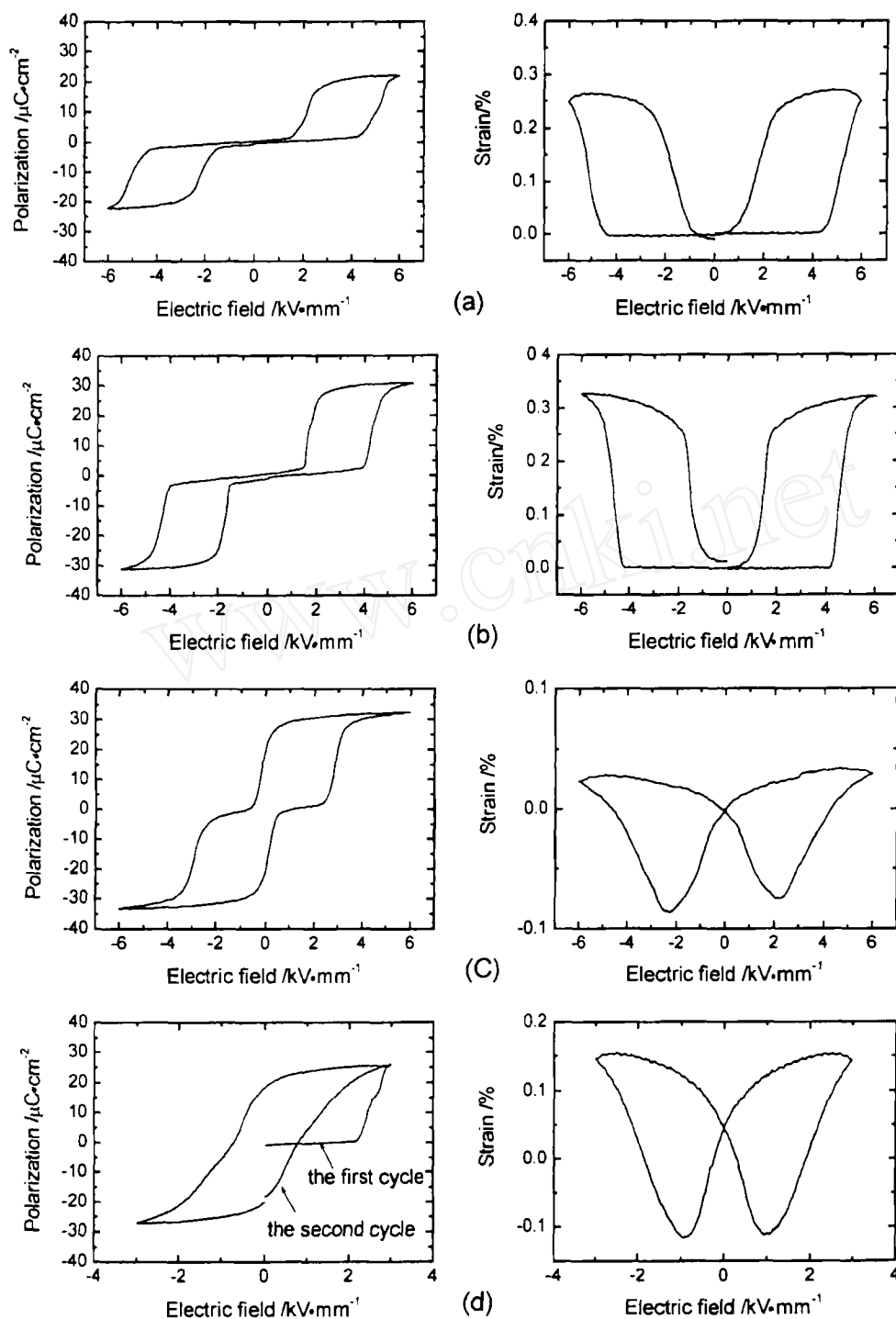
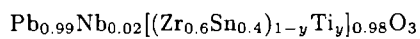


图 7 PNZST 样品的电滞回线和电致应变曲线

Fig. 7 Hysteresis loop and strain curve of PNZST ceramics with composition of

(a) $y=0.05$, (b) $y=0.06$, (c) $y=0.07$, (d) $y=0.08$

参考文献

- [1] Berlincourt D. *IEEE Trans. Sonic & Ultrason.*, 1966, **SU-13(4)**: 116-125.
- [2] Thacher P D. *Appl. Phys.*, 1968, **39(4)**: 1996-2002.
- [3] Berlincourt D, Jaffe H, Krueger H H, *et al. J. Phys. Lett.*, 1971, **3**: 501-505.
- [4] Berlincourt D, Krueger H H, Jaffe B. *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, **25**: 659-674.
- [5] Uchino K, Nomura S. *Ferroelectrics*, 1983, **50**: 191-195.
- [6] Uchino K, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985, **24, Suppl. 24-2**: 460-468.
- [7] Yang P, Payne D A. *Ceram. Trans.*, 1992, **32**: 347-354.
- [8] Akiyama T, Fujisawa E. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 5997-6000.
- [9] Uchino K. *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*, Boston: Kluwer Academic Publisher, 1997. 320.
- [10] Smolensky G A, *et al. Fiv. Tverdogo. Tela*, 1960, **2**: 1906.
- [11] Harnderek J, Ujma Z. *J. Phys: Condes. Matter.*, 1995, **7**: 1721-1728.

Preparation of Lead Lanthanum Zirconate Titanate Stannate Ceramics by Partial Chemical Method and Its Electric Field Induced Strain Properties

CHEN Ming, YAO Xi, ZHANG Liang-Ying

(Functional Material Research Laboratory, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A partial chemical method was developed for the synthesis of $\text{PbNb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics. Single perovskite phase was formed in the precursor calcined at 600°C for 2h and a submicron particle size distribution of calcined powder was achieved by planetary ball milling. Average grain size about $4\mu\text{m}$ and relative density greater than 97% were obtained from samples prepared by a tape-casting method and sintered at 1100°C for 4h. In samples with composition of $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$, there shows a increase of dielectric constant and a trend of transition from antiferroelectric state to ferroelectric state with the increase of Ti content. A strain curve with maximum longitude strain of 0.33% under $6\text{kV}/\text{mm}$ electric field was measured from samples with composition of $y=0.06$.

Key words partial chemical method; antiferroelectric ceramics; electric field induced strain