

微波烧结对 PLZT 陶瓷电学性能的影响

龙廉骏¹, 徐建梅¹, 公衍生¹, 武明阳¹, 崔新友²

(1. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 武汉 430074; 2. 武汉烽火富华电气有限责任公司, 武汉 430074)

摘要: 采用部分共沉淀法制备锆钛酸铅镧(PLZT)粉体, 分别用普通马弗炉和微波马弗炉进行烧结成瓷, 对比分析不同烧结方法对 PLZT 陶瓷的晶体结构、微观形貌和电学性能的影响。结果表明: 微波烧结和常规烧结均成功制备出钙钛矿相 PLZT 陶瓷。采用微波烧结得到的 PLZT 陶瓷样品比常规烧结的晶粒细小, 尺寸更均匀, 孔洞较少; 在电学性能相近时, 微波烧结温度远低于常规烧结, 且保温时间远小于常规烧结。在 1000℃ 进行微波烧结, 陶瓷的介电常数 ϵ_r 和压电常数 d_{33} 最大, ϵ_r 为 2512, d_{33} 为 405 pC/N, 此时, 剩余极化强度为 16.5 kV/cm, 矫顽场为 8.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; 在 1250℃ 常规烧结, 陶瓷的介电常数最大, 为 2822, 压电常数最大, 为 508 pC/N, 剩余极化强度为 21.6 kV/cm, 矫顽场为 9.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

关键词: 锆钛酸铅镧; 微波烧结; 压电性能; 介电性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of Microwave Sintering on Electrical Properties of PLZT Ceramics

LONG Lian-Jun¹, XU Jian-Mei¹, GONG Yan-Sheng¹, WU Ming-Yang¹, CUI Xin-You²

(1. Faculty of Materials and Chemistry, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China; 2. Wuhan FiberHome Fuhua Electric Co., Ltd, Wuhan 430074, China)

Abstract: Lead lanthanum zirconate titanate(PLZT) powders synthesized by partial co-precipitation method were used to fabricate PLZT ceramics by conventional muffle furnace or by microwave muffle furnace. The crystal structure, microstructure, electrical properties of PLZT ceramics prepared by these two methods were investigated. The results show that the PLZT ceramics sintered by these two methods are pure perovskite structure. Microwave sintered PLZT ceramics possess smaller grain, more uniform size and less holes than do the conventional prepared. The microwave sintering temperature is much lower than that by the conventional method, and the duration time is also much less, while the electrical properties of the ceramics sintered by these two methods are similar. The best properties of PLZT ceramics can be gained by microwave sintering at 1000℃ with dielectric constant and piezoelectric constant of 2512 and 405 pC/N. The remnant polarization is 16.5 kV/cm, and the coercive field is 8.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The dielectric constant and piezoelectric constant of PLZT ceramics sintered by conventional method at 1250℃ reach the maximum values of 2822 and 508 pC/N. The remnant polarization is 21.6 kV/cm and the coercive field is 9.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Key words: lead lanthanum zirconate titanate; microwave sintering; piezoelectric; dielectric

锆钛酸铅镧陶瓷(PLZT)属于锆钛酸铅系(PZT)压电陶瓷, 具有高的介电常数和压电常数, 在各种

压电设备上得到广泛应用^[1-4], 尤其在准同型相界附近(MPB, 其四方相含量与菱方相含量接近),

收稿日期: 2014-08-25; 收到修改稿日期: 2014-11-11

基金项目: 国家自然科学基金(61271141); 武汉市应用基础研究项目(2015010101010009)

National Natural Science Foundation of China(61271141); Wuhan Basic Research for Application(2015010101010009)

作者简介: 龙廉骏(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: xlong627@126.com

通讯作者: 徐建梅, 教授. E-mail: jianmei@cug.edu.cn

PLZT 压电陶瓷具有优异的压电和介电性能^[5-6]。为了得到最佳性能, 人们探索了不同的制备工艺, 如溶胶-凝胶法^[4]、熔盐法^[7]等制备 PLZT 陶瓷, 但较少采用微波烧结工艺制备该陶瓷。

微波烧结是一种快速、高效节能的方法, 它利用微波具有的特殊波段与材料的微观结构耦合而产生热量, 材料在电磁场中的介质损耗使材料整体加热至烧结温度而实现致密化^[8-10]。和常规烧结相比, 微波烧结具有烧结温度低、保温时间短以及改善材料组织、提高材料性能等一系列优点^[11-14]。李波等^[15]采用活性炭辅助微波烧结的方法制备了多孔碳酸化磷酸钙纳米陶瓷, 与常规陶瓷相比, 该种陶瓷抗压强度相当、晶粒尺寸更小并且微观结构更均匀, 降低了烧结温度约 100℃。Raju 等^[16]采用微波烧结制备 PZT 陶瓷, 发现微波烧结比常规烧结样品的致密化程度更高, 粒径较小且晶粒尺寸均匀, 烧结时间也大大缩短, 介电常数更高。Vasudevan 等^[17]在 1000℃ 下分别用常规和微波对 BaTiO₃ 粉体进行烧结, 对比发现微波烧结样品的晶粒尺寸更小、介电常数更大、介电损耗更小, 且降低了矫顽场。为了加快烧结速度, 降低烧结温度, 提高 PLZT 陶瓷的生产效率, 本工作采用部分共沉淀法制备 (Pb_{0.92}La_{0.08})(Zr_{0.56}Ti_{0.44})_{0.98}O₃ 粉体, 分别用普通马弗炉和微波马弗炉烧结 PLZT 陶瓷, 并对其显微结构和电学性能进行了对比研究。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用部分共沉淀法合成 (Pb_{0.92}La_{0.08})(Zr_{0.56}Ti_{0.44})_{0.98}O₃ 粉体。首先将 Zr(NO₃)₄·5H₂O (>99.0%) 和 TiCl₄ (>98%) 分别溶于去离子水中, 按化学配比将 Zr(NO₃)₄·5H₂O 和 TiCl₄ 溶液混合之后加入氨水, 振荡, 沉淀, 用去离子水洗至中性, 1200℃ 保温 3 h, 得到 (Zr, Ti)O₂ 粉体。将其按比例与 PbO (>99.0%) 和 La₂O₃ (>99.99%) 混合研磨, 加入 10% 过量的 PbO 用来补偿烧结过程中 PbO 的挥发损失, 从而避免产生焦绿石相, 并且在烧结过程中易形成液相促进烧结进程。之后在 900℃ 预烧, 保温 3 h, 再进行粉碎研磨, 加入质量分数为 5% 的 PVA 进行造粒, 在 200 MPa 压力下压制成大小为 φ14 mm×1.5 mm 的坯体, 排胶后分别在普通马弗炉和微波马弗炉(2.45 GHz)中进行烧结。常规烧结时, 烧结温度分别为 1150、1200、1250 和 1300℃, 保温 3 h; 微波烧结时, 烧结温度分别为 900、950、1000 和 1050℃, 保温 20 min。将烧结好的陶瓷片被银后,

在 120℃ 硅油中于 3 kV/mm 的电场下极化 15 min, 静置 24 h 后进行性能测试。

1.2 表征

采用 χ 'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相结构分析, 用 HitachiX2650 型 SEM 对样品进行形貌分析。用 TH2810B 型 LCR 在室温条件下测试样品的电容 C (1 kHz) 和介质损耗 $\tan\delta$ 。通过下式计算样品的介电常数:

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \quad (1)$$

式中: C 是电容(F), d 是试样厚度(m), A 是面积(m²), $\varepsilon_0=8.85\times10^{-12}$ F/m。用 ZJ-3A 型准静态测试仪测试样品的压电常数 d_{33} 。样品的电滞回线是用 ZT-1 铁电参数测试仪测得, 测试频率为 100 Hz。

2 结果与分析

2.1 物相分析和微观结构

图 1 分别为微波烧结和常规烧结制得的 PLZT 陶瓷样品的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 常规烧结和微波烧结的陶瓷样品均具有 ABO₃ 型钙钛矿相结构的(PDF 70-4060)典型衍射峰, 因此不同烧结方式制备的 PLZT 陶瓷试样均形成了所需的目标相, 部分试样伴随少量焦绿石相的生成, 这是因为随着烧结温度的升高, Pb 挥发量过大, 导致焦绿石相的生成。从图 1 还可发现, 高温下微波烧结和常规烧结样品在 $2\theta=45^\circ$ 附近均出现分峰现象, 而(002)和(200)是四方相的特征峰, 说明高温烧结样品开始由三方相向四方相转变^[4]。

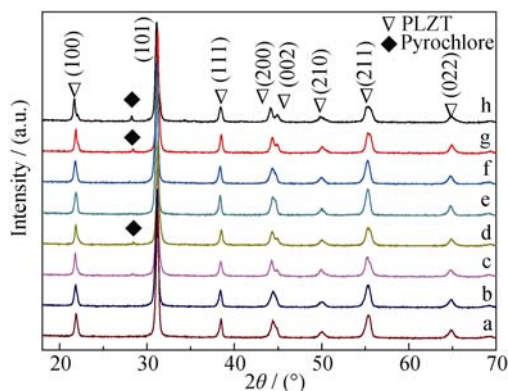


图 1 微波烧结(a)~(d)和常规烧结(e)~(h)的 PLZT 陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of PLZT ceramics sintered by microwave sintering (a-d) and conventional sintering (e-h)
(a) 900℃; (b) 950℃; (c) 1000℃; (d) 1050℃; (e) 1150℃; (f) 1200℃; (g) 1250℃; (h) 1300℃

图 2 是不同温度微波烧结和常规烧结获得的 PLZT 陶瓷的 SEM 照片,从图中可以看出,随着烧结温度的升高,微波烧结和常规烧结样品的晶粒不断长大和致密化。微波烧结样品的晶粒尺寸比常规烧结的小,晶粒相对均匀。这是由于微波烧结的温度场均匀、热应力小,材料中离子扩散速度快,且热量由内向外传输,升温速度快、达到平衡时所需时间短,因而所需保温时间短,陶瓷致密化速度快,抑制了晶粒的长大。而常规烧结晶粒尺寸不均匀,且孔洞较多。当烧结温度高于 1200℃ 时,陶瓷晶粒都比较圆润,表明陶瓷晶粒出现部分熔融现象。当烧结温度为 1300℃ 时,陶瓷晶粒明显长大,发生过烧现象。由上可见,微波烧结比常规烧结晶粒尺寸小,且尺寸比较均匀。

图 3 是微波烧结和常规烧结 PLZT 陶瓷样品的密度与烧结温度的关系。微波烧结 PLZT 陶瓷样品的密度随烧结温度升高而不断增大,经 1050℃ 烧结达到最大值 7.616 g/cm³,致密度达到 97%。在 1250℃ 以下常规烧结,PLZT 陶瓷样品的密度随烧结温度升高而升高,而当常规烧结温度升到 1300℃ 时,密度又发生下降,这是因为:在 1300℃ 常规烧结时,样品中出现了焦绿石相(图 1),而它的理论密度小于 PLZT 的理论密度,从而导致密度下降。再从图 2(h)可以看出,晶粒异常长大,样品中气孔也随之长大,从而导致密度降低。同时从该图还可看出,晶粒边界圆润,说明烧结温度过高,产生了熔融现象。

2.2 电学性能

图 4 是微波烧结和常规烧结 PLZT 陶瓷样品介电常数、介电损耗随烧结温度的变化关系。从图 4

可以看出:常规烧结和微波烧结样品的介电常数 ϵ_r 、介电损耗 $\tan\delta$ 均随烧结温度升高先增大后减小。1000℃ 微波烧结样品的介电常数最大(2512),介电损耗最小(0.027)。1250℃ 常规烧结样品的介电常数最大(2822),介电损耗最小(0.024)。这是因为烧结温度升高导致晶粒不断长大,晶界减少,电畴转向阻力减小,因此介电常数 ϵ_r 不断增大,介电损耗 $\tan\delta$ 不断减小。当微波烧结温度高于 1000℃ 和常规烧结温度高于 1250℃ 时,生成的大量液相导致部分晶粒异常长大,伴随新气孔出现,呈现过烧现象,导致晶粒熔融,晶界模糊,因此介电常数 ϵ_r 减小,介电损耗 $\tan\delta$ 增大。这一点从图 2(d)和 2(h)可得到证实。微波烧结样品的介电常数 ϵ_r 略低于常规烧结样品,而介电损耗 $\tan\delta$ 稍高于常规烧结样品,这主要是晶粒尺寸效应引起的,相对于常规烧结,微波烧结制备的陶瓷样品晶粒更小,具有更多晶界,晶界的介电常数较低,因此微波烧结陶瓷样品的介电峰值远低于常规烧结。

图 5 是微波烧结和常规烧结 PLZT 陶瓷样品的压电常数和机械品质因数随烧结温度的变化,可以看出,微波烧结的 PLZT 陶瓷样品的压电性能随烧结温度的变化趋势与常规烧结的相同,1000℃ 微波烧结样品的压电常数最大(405 pC/N),机械品质因数最大(54)。1250℃ 常规烧结样品的压电常数最大(508 pC/N),机械品质因数最大(61)。这种现象与介电性能类似,都是由于晶粒尺寸与致密度共同作用所致。

图 6 为 100Hz 下微波烧结和常规烧结的 PLZT 陶瓷样品的电滞回线,可以看出微波烧结的 PLZT 陶瓷样品的剩余极化强度(P_r)和矫顽场强(E_c)均略

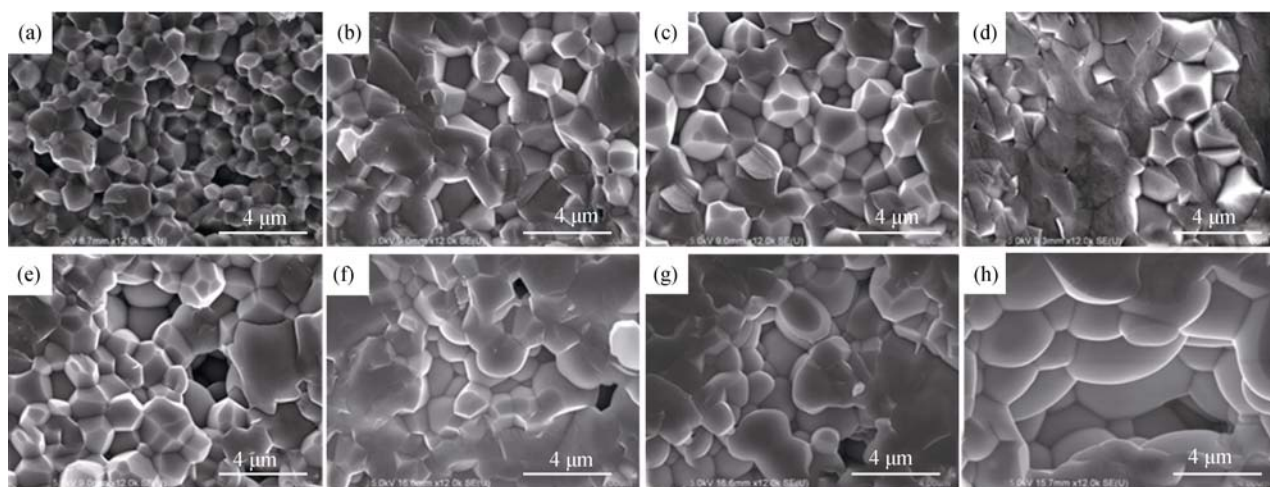


图 2 微波烧结(a~d)和常规烧结(e~h)的 PLZT 陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of PLZT ceramics sintered by microwave method (a~d) and conventional method (e~h)
(a) 900℃; (b) 950℃; (c) 1000℃; (d) 1050℃; (e) 1150℃; (f) 1200℃; (g) 1250℃; (h) 1300℃

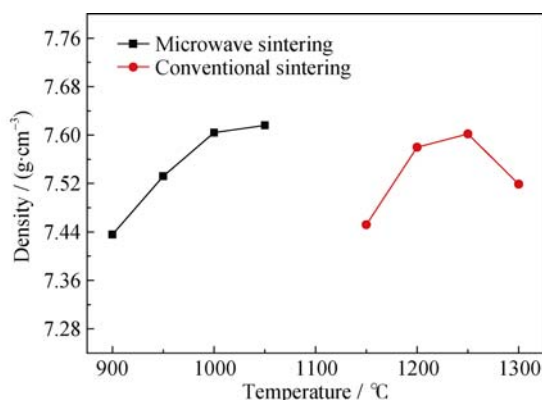


图3 不同烧结方式下 PLZT 陶瓷样品密度与烧结温度关系
Fig. 3 Relationship between the densities and temperatures for PLZT ceramics sintered by different methods

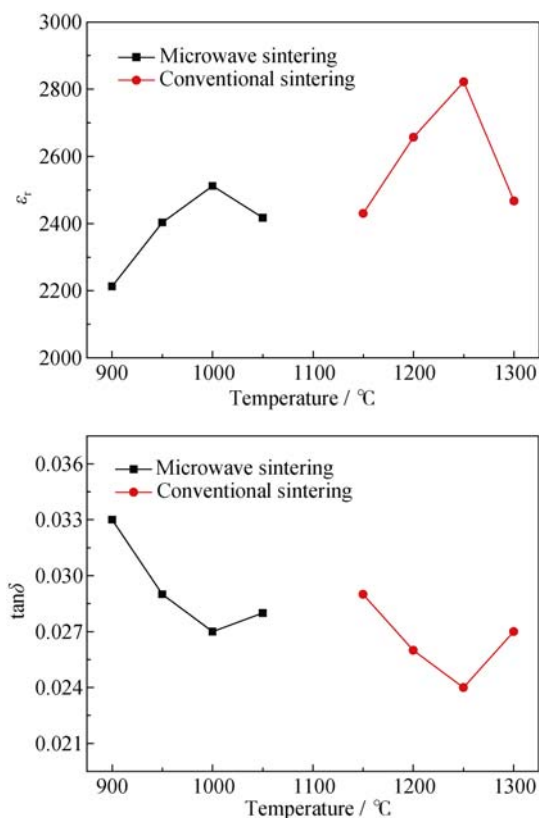


图4 不同烧结方式下 PLZT 陶瓷样品的介电常数、介电损耗 (1 kHz)与烧结温度的关系
Fig. 4 Relationship between dielectric constant, dielectric loss(1 kHz) and sintering temperature for PLZT ceramics sintered by different methods

小于常规烧结样品。微波烧结(1000 °C)样品的 $P_r=16.5 \text{ kV/cm}$, $E_C=8.2 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$; 常规烧结(1250 °C)样品的 $P_r=21.6 \text{ kV/cm}$, $E_C=9.6 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ 。微波烧结陶瓷样品的剩余极化强度相对较小主要归因于晶粒尺寸效应。微波烧结的 PLZT 陶瓷样品的晶粒尺寸较小, 晶界较多, 根据 Okazaki 的空间电荷理论^[18], 在自发极化产生的电场作用下, 空间电荷一般存在于晶界或者畴壁附近, 当陶瓷极化时, 晶界

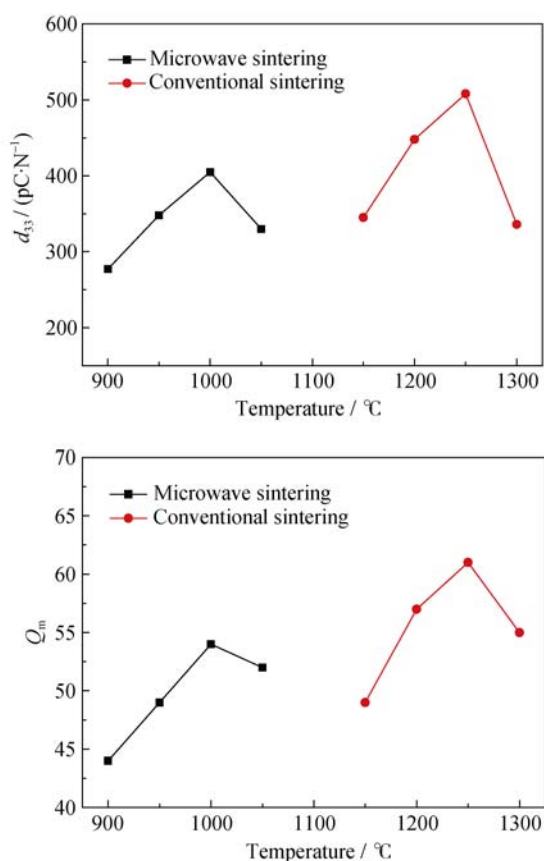


图5 不同烧结方式下 PLZT 陶瓷样品的压电常数、机械品质因数与烧结温度的关系

Fig. 5 Relationship between piezoelectric constant, mechanical quality factor and sintering temperature of PLZT ceramics sintered by different methods

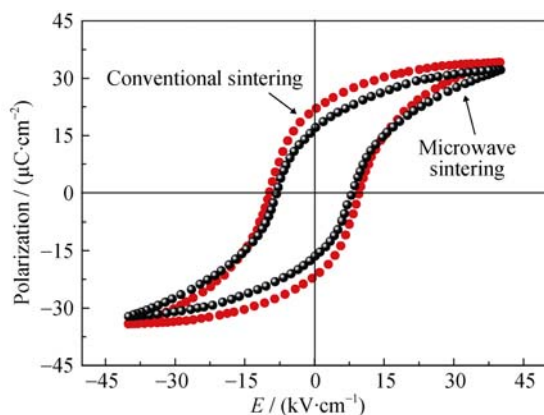


图6 100 Hz 下微波烧结(1000 °C)和常规烧结(1250 °C)的 PLZT 陶瓷样品的电滞回线

Fig. 6 Hysteresis loops of PLZT ceramics sintered by both microwave (1000 °C) and conventional (1250 °C) at 100 Hz

上的空间电荷会排斥晶粒表面的极化电荷, 因而阻碍电畴转动, 降低了极化效率, 晶粒较大时, 空间电荷层减少, 使畴壁更容易转动, 因此, 微波烧结的陶瓷样品剩余极化强度比常规烧结的陶瓷要小。

3 结论

1) 采用微波烧结和常规烧结均成功制备出钙钛矿相 PLZT 陶瓷, 微波烧结得到的 PLZT 陶瓷样品比常规烧结的晶粒细小, 尺寸更均匀, 分散性好, 孔洞较少。

2) 微波烧结和常规烧结得到的 PLZT 陶瓷样品的介电性能、压电性能均随温度升高而先增大后减小, 1000℃微波烧结样品的介电常数最大, 为 2512, 压电常数也最大, 为 405 pC/N; 1250℃常规烧结样品的介电常数最大, 为 2822, 压电常数也最大, 为 508 pC/N。

3) 1000℃微波烧结样品的 $P_r=16.5$ kV/cm, $E_c=8.2$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$; 1250℃常规烧结样品的 $P_r=21.6$ kV/cm, $E_c=9.6$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

4) 在电学性能相近时, 微波烧结温度远低于常规烧结, 且保温时间远小于常规烧结。

参考文献:

- [1] ROCA R A, BOTERO E R, GUERRERO F, *et al.* Grain growth kinetics and electrical properties of lanthanum modified lead zirconate titanate (9/65/35) based ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**(1): 014110.
- [2] XU L, CHEN W, ZHOU J, *et al.* Fabrication and performance of lead lanthanum zirconate titanate piezoelectric ceramic fibre. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, **38**(3): 419–424.
- [3] DE QUEIROZ T B, MOHR D, ECKERT H, *et al.* Preparation and structural characterization of rare-earth doped lead lanthanum zirconate titanate ceramics. *Solid State Sciences*, 2009, **11**(8): 1363–1369.
- [4] GOVINDAN A, SHARMA A, PANDEY A K, *et al.* Piezoelectric and pyroelectric properties of lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) ceramics prepared by sol gel derived nano powders. *Indian Journal of Physics*, 2011, **85**(12): 1829–1832.
- [5] WEI WEI, YAO PINGPING, LUO FENGHUA. Study on microstructures and properties of PLZT piezoelectric ceramics at MPB. *Powder Metallurgy Technology*, 2010, **28**(30): 163–166.
- [6] LONKAR C M, KHARAT D K, KUMAR H H, *et al.* Effect of La on piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, **24**(1): 411–417.
- [7] ZHU BAOCHENG, LI YUPING, GAO PENGZHAO. Effect of sintering method on microstructure and electrical properties of doped Lead zirconate titanate piezoelectric ceramics. *Materials for Mechanical Engineering*, 2011(**11**): 36–39.
- [8] HEUGUET R, MARINEL S, THUVAULT A, *et al.* Effects of the susceptor dielectric properties on the microwave sintering of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(12): 3728–3736.
- [9] WANG F, ZHOU X, YU J, *et al.* Development of microwave sintering of ceramic materials. *Materials Review*, 2011, **25**(10): 28–31.
- [10] GAO P, PU Y, WU Y, *et al.* A comparative study on positive temperature coefficient effect of $\text{BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics by conventional and microwave sintering. *Ceramics International*, 2014, **40**(1Part A): 637–642.
- [11] DEMIRSKYI D, CHENG J, AGRAWAL D, *et al.* Densification and grain growth during microwave sintering of titanium diboride. *Scripta Materialia*, 2013, **69**(8): 610–613.
- [12] CAI W, FU C, HU W, *et al.* Effects of microwave sintering power on microstructure, dielectric, ferroelectric and magnetic properties of bismuth ferrite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **554**: 64–71.
- [13] CHOCKALINGAM R, CHOCKALINGAM S, AMARAKOON V R W. The electrical properties of microwave sintered gadolinia doped ceria-alumina nano-composite electrolyte. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(4): 1808–1817.
- [14] ZHOU YUAN, LI YU-XIANG, ZHANG MEI, *et al.* Research progress on microwave technology and its application in piezoelectric materials. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2012, **31**(4): 896–904.
- [15] LI BO, LIAO XIAOLING, ZHU XIANGDONG, *et al.* Preparation of porous carbonated hydroxyapatite nanoceramics based on microwave sintering approach. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2011, **39**(12): 29–34.
- [16] RAJU K, VENUGOPAL REDDY P. Synthesis and characterization of microwave processed PZT material. *Current Applied Physics*, 2010, **10**(1): 31–35.
- [17] VASUDEVAN R, KARTHIK T, SELVAKUMAR D, *et al.* Effect of microwave sintering on the structural, optical and electrical properties of BaTiO_3 nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, **25**(1): 529–537.
- [18] OKAZAKI K, NAGATA K. Effects of grain size and porosity on electrical and optical properties of PLZT ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1973, **56**(2): 82–86.