

· 研究简报 ·

固溶三元系压电陶瓷物理性质的研究

朱秀娟 陈健全 许煜寰
(物理学系)

摘 要

研究了固溶 $Pb(Sb_{1-x}Nb_x)O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ 压电陶瓷系列的成份对压电和介电性的影响。发现某种成份的压电陶瓷的 d_{33} 高达 $520 \times 10^{-12} \text{C/N}$ 。x射线粉末衍射结果,表明某成份属于三角晶相。讨论了烧结温度和时间对晶粒尺寸的影响。

关键词 固溶体, 压电应变系数, 压电电压系数, 介电常数

1 引 言

自1955年美国Jaffe等发现了压电(PZT)固溶体系统以来^[1], 研制三元系、四元系压电陶瓷新材料相继出现^[2-4]。

在锆钛酸铅基础上添加复合钙钛矿型化合物为第三成份或第四成份的三元系、四元系压电陶瓷, 在准同型相界附近组成具有很优异的压电性能。材料的化学组份作适当调整, 就可以改善材料的一种或多种特性, 从而满足应用上的特殊要求。若把此种材料做成轴向极化的圆柱体, 当在轴向加压力时, 产生 10^4V 的高压, 用以发生电火花, 便可用于可燃气体的点火系统。研制固溶体PZT压电陶瓷的元件, 在石油煤气灶、打火机, 热水淋浴器等方面的家用设备有着广阔的开发前景。

本工作对 $Pb(Sb_{1-x}Nb_x)O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ 三元系^[5,6], 进行了系统的研究和掺杂改性, 得到了有优良压电性能的材料配方。

2 结果和讨论

本工作将固溶体压电陶瓷材料做成一定形状柱体($\phi 5 \times 10 \text{mm}$)和圆片($\phi 15 \times 1.5 \text{mm}$)。选取不同锆钛比, 进行掺杂改性, 制备有30类样品, 分别采用3个不同温度进行烧结, 保温时间为45分钟, 记作 $1160^\circ\text{C}/45 \text{min}$, $1170^\circ\text{C}/45 \text{min}$ 和 $1180^\circ\text{C}/45 \text{min}$ 。

材料的压电应变系数 d_{33} 和相对介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 采用圆片样品测量, 再取平均值。 d_{33} 用ZJ-2型准静态 d_{33} 测量仪测量, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 用1kHz的低频交流电桥测量其电容值, 再据平

本文1989年1月9日收到

行板电容器公式换算出 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, 测量结果如图 1 所示。

由图1知, 在烧结条件为1180°C/45min 时, d_{33} 、 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、 g_{33} (压电电压系数) 均出现峰值。 d_{33} 和 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 的峰值位置基本符合, 在峰值位置右边, d_{33} 随锆钛比而下降, 但其下降比 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 的下降慢, 即意味着 g_{33} 将会增大, 这就导致压电电压系数 g_{33} 的峰值位于富锆一方。因为三者之间关系如下:

$$g_{33} = d_{33}/\epsilon_{33}^T$$

从上式看出, 要有较大的 g_{33} , 必须要求材料的 d_{33} 尽量大, 而介电常数 ϵ_{33}^T 尽量小。对压电点火而言, 要获得足够高的打火电压以获得较宽的打火间隙, 则 g_{33} 必需较大。而要使火花明亮, 即火花较“粗”, 必需要有较大的 d_{33} , 因此, 性能优良的压电点火材料要求有较大的 g_{33} 、 d_{33} 和较低的 ϵ_{33}^T 。

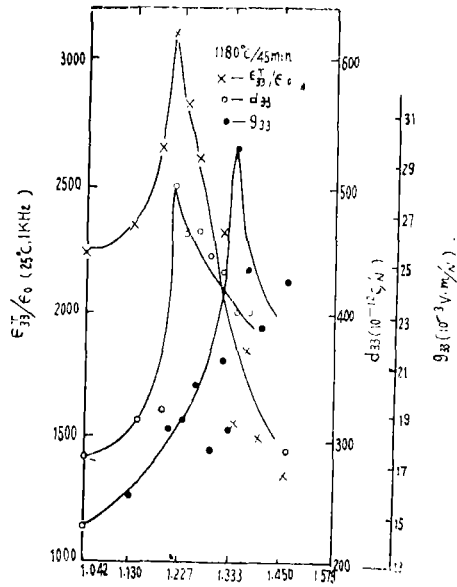


图1 1180°C/45min 烧成条件下 \rightarrow Zr/Ti ϵ_{33}/ϵ_0 、 d_{33} 、 g_{33} 与锆钛比的关系
Fig.1 Zr/Ti dependence of $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 、 d_{33} and g_{33} at sintering temperature 1180°C for 45 minute

由图 1 可知, 压电应变系数 d_{33} 、压电电压系数 g_{33} 和介电常数 ϵ_{33}^T 随着不同的锆钛比而有不同的变化。对照日本NTK公司生产的压电点火材料的参数: $g_{33} = 30 \times 10^{-3}$ Vm/N, $d_{33} = 450 \times 10^{-12}$ C/N, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1500$, 本工作也相应地得到了有实用价值的压电点火材料。

图2—图4 是在 d_{33} 和 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 的峰值附近的4类样品的x射线粉末衍射结果图。指标化计算结果表明: 图2表示的样品, 其结构为四方相。随着锆钛比的增大, 陶瓷结构逐渐由四方相向三方相转变(如图3所示)。当锆钛比进一步增加, 样品结构呈现为单一的三角相(如图4所示)。

在成份介于四方-三角两相的过渡相界处, 可能有两相共存的情况出现, 也就是说, 由于成分的局域涨落, 一些晶粒是四方相, 同时另一些晶粒呈三角相, 这跟混料与固相反应不可能完全均匀有关。

图5为样品(Zr/Ti = 1.306)的介电常数随温度变化的曲线。在相变点, 曲线并不呈现尖峰状, 与居里-外斯定律不符, 且有一定的宽度, 属扩散型相变。介电常数的温度变化曲线的峰变宽说明材料晶粒结构不均匀和局域成分涨落。

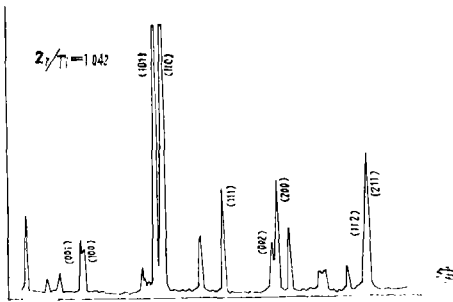


图 2 x射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction figure

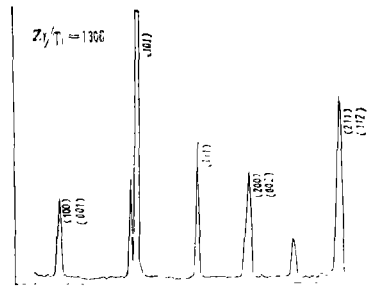


图 3 x射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction figure

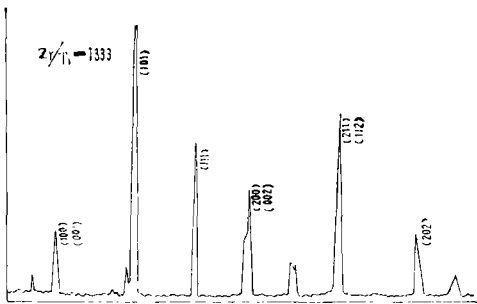


图 4 x射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction figure

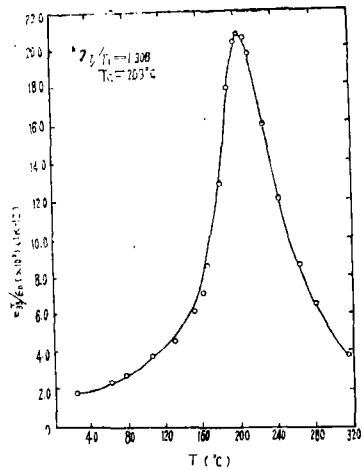


图 5 介电常数与温度的关系

Fig.5 The temperature dependence of dielectric constant ϵ_{33}/ϵ_0

对样品 ($Zr/Ti = 1.279$) 在不同烧结温度下作电子显微 镜扫描分析。如图 6 所示。

由图 6 可见，随着烧结温度的升高，保温时间的增大，晶粒粒径的大小明显变大。这是因为温度越高，原子扩散速度越快，因而晶粒就越大，机电耦合系数 k_{33} 和压电性能均随晶粒增大而增大，大的晶粒可减小极化过程中晶界上产生的应力，故大的晶粒的样品易于极化，并且具有较大的耦合系数^[7]。因而改变烧结温度和保温时间是控制压电陶瓷性能的重要方法之一。

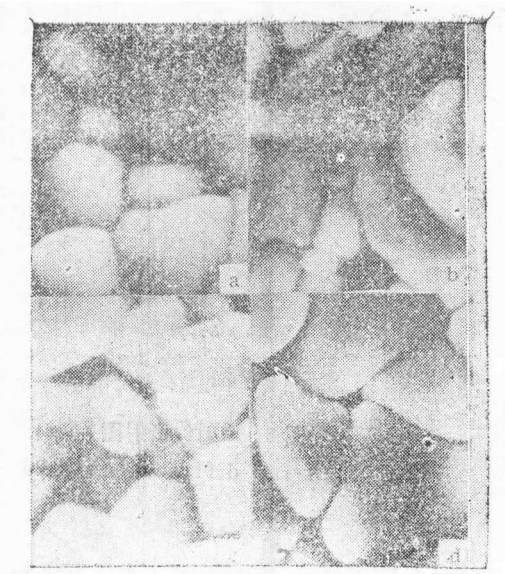


图6 电镜扫描图

Fig.6 Scanning electron micrographs

a. 1120℃/45min

b. 1200℃/45min

c. 1160℃/30min

d. 1160℃/90min

参 考 文 献

- [1] Jaffe B et al., *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc, London, 1971, 317
- [2] 田中哲朗(日本)等编, 压电陶瓷材料, 科学出版社, 1982
- [3] Smolensky G A, *Soviet Phys Solid State*, 1 (1959), 150
- [4] Ouchi H et al., *J. Am Ceram Soc*, 48 (1965), 12, 630
- [5] 一, 濑等, 电气四学会连合大会352(昭44)
- [6] 一, 濑等, 应用物理学关系连合讲演会(1972)2-157
- [7] 许煜寰, 铁电与压电材料, 科学出版社, 1978

A Study on Physical Properties in a Solid-solution System Pb(Sb_{1-x}Nb_x)O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ Piezoelectric Ceramics

Zhu Xinjuan* Chen Jianguan Xu Yuhuan

Abstract

The Piezoelectric and dielectric properties of a solid-solution system Pb(Sb_{1-x}Nb_x)O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ Piezoelectric ceramics have been determined. These properties are affected obviously by the composition of the ceramics. It has been discovered that the ceramic with the composition in this system possesses the piezoelectric coefficient d_{33} as high as $520 \times 10^{-12} \text{C/N}$. By X-ray powder diffraction it is vindicated that the composition belongs to the phase of trigonal crystal class. The effects of sintering temperature and time on the grain size of ceramics are also discussed.

Keywords solid solution, piezoelectric strain coefficient, piezoelectric voltage coefficient, dielectric constant

*Department of Physics