

$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 压电陶瓷的温度稳定性研究

陆翠敏¹, 刘庆锁¹, 左建波¹, 孙清池²

(1. 天津理工大学 材料科学与工程学院, 天津 300384; 2. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘 要: 探讨了硬性添加物 MnO_2 、软性添加物 Nb_2O_5 和两性添加物 Cr_2O_3 对铋锰锆钛酸铅 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (简称 PMSZT5) 压电陶瓷的相组成及温度稳定性的影响. 研究结果发现: 各掺杂组成在 900°C 的煅烧温度下, 都可以得到钙钛矿结构. 随着各掺杂离子的增大, 四方相含量减少, 准同型相界向三方相移动. 综合考虑离子掺杂对 PMSZT5 压电陶瓷的机电性能及温度稳定性的研究结果表明: 锰过量较其它铌和铬掺杂的温度稳定性更好, 机电性能最佳的 PMSZT5+0.1wt% MnO_2 的组成, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=1560$, $d_{33}=350\text{pC/N}$, $K_p=0.63$, $-25\sim 80^\circ\text{C}$ 的 f_r 、 K_{31} 和 d_{31} 平均温度系数分别为 $72\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $-0.027\%/^\circ\text{C}$ 和 $0.100\%/^\circ\text{C}$.

关 键 词: PMSZT 压电陶瓷; 掺杂; 相组成; 温度稳定性

中图分类号: TM282

文献标识码: A

Temperature Stability of the $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ Piezoelectric Ceramics

LU Cui-Min¹, LIU Qing-Suo¹, ZUO Jian-Bo¹, SUN Qing-Chi²

(1. College of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The Effects of rigid additive of MnO_2 , soft additive of Nb_2O_5 and double additive of Cr_2O_3 on the crystallographic phase and temperature stability of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PMSZT5) piezoelectric ceramic were studied. The results show that the pure perovskitic structure is obtained after calcined at 900°C . With these additives increasing, the amount of tetragonal phases decrease, and the morphotropic phase boundary(MPB) is correspondingly shift to the rhombohedral phase. Considering the effects of ion doping on the electric properties and temperature stability comprehensively, the PMSZT5 ceramic doped with MnO_2 has more excellent temperature stability than that doped with Nb_2O_5 and Cr_2O_3 . A well-situated property of relative dielectric constant $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (1560), piezoelectric constant d_{33} (350 pC/ N) and planar coupling factor K_p (0.63) are obtained for the composition of PMSZT5+ 0.1wt% MnO_2 . Accordingly, the average temperature coefficients of f_r , K_{31} and d_{31} , the PMSZT ceramics are $72\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $-0.027\%/^\circ\text{C}$, $0.100\%/^\circ\text{C}$ at the temperature range of -25°C to 80°C .

Key words: PMSZT piezoelectric ceramic; doping; crystallographic phase; temperature stability

以 PZT 为基础发展起来的铋锰锆钛酸铅 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{O}_3$ 压电陶瓷具有以下特点^[1]: 机电耦合系数可在很宽的范围内调节, Q_m 值最高可达到 5300, 介质损耗小, 谐振频率的温度稳定性好, 其性能还可以通过适当的掺杂来改性^[2-7], 因

此铋锰锆钛酸铅压电陶瓷是大功率压电器件方向的主要选择材料. 随着压电陶瓷器件使用范围的拓宽, 要求压电陶瓷在不同的温度范围内工作. 为了保证材料的温度稳定性, 必须将各种参数随温度变化的幅度降至最小, 所以温度稳定性问题就

成为压电陶瓷工作中一个相当突出的问题. 但针对铋锰锆钛酸铅压电陶瓷来说, 温度稳定性方面的研究还很少.

综上分析, 本工作以铋锰锆钛酸铅准同型相界处的组成 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PMSZT5) 为基础配方, 分析硬性添加物 MnO_2 、软性添加物 Nb_2O_5 和两性添加物 Cr_2O_3 对 PMSZT5 压电陶瓷的相组成、机电性能及温度稳定性的影响.

1 实验过程

实验选择的配方是:

- (1) PMSZT5+zwt%MnO₂ (z=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7);
- (2) PMSZT5+zwt%Nb₂O₅ (z=0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2);
- (3) PMSZT5+zwt%Cr₂O₃ (z=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8).

采用传统的电子陶瓷制备工艺. 按化学计量比计算各组成的原料含量并称量. 不同粉料在 900℃ 下预烧, 合成后的粉料添加 7%PVA, 加压制成圆片, 排胶后样品 1200~1260℃ 下保温烧结, 烧成的样品经打磨后被覆银电极, 730℃ 烧银后在 120℃ 的硅油中加电压极化, 放置 24 h 后测其性能.

压电应变常数 d_{33} 采用中科院声学所制 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测量. 根据传输线路法测量谐振频率 f_r 、反谐振频率 f_a , 通过查表和计算求出 K_{31} . 通过日本理学 D/max2500X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD) 分析样品的组成和晶相. K_{31} 、 $\tan\delta$ 、 S_{11}^E 和 d_{31} 分别对应温度作图得出各值的温度稳定性曲线, 各参数的温度系数由计算得到, 如谐振频率的温度变化率 $\Delta f_r/f_{r25^\circ\text{C}}$ (公式 1) 及平均温度系数 TKf_r (公式 2) 由下式计算:

$$\Delta f_r / f_{r25^\circ\text{C}} (\%) = \frac{f_r - f_r(25^\circ\text{C})}{f_r(25^\circ\text{C})} \times 100 \quad (1)$$

$$TKf_r (^\circ\text{C}) = \frac{f_r(80^\circ\text{C}) - f_r(-25^\circ\text{C})}{f_r(25^\circ\text{C}) \times [80 - (-25)]} \times 100 \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 相组成

图 1 为 900℃ 煅烧保温 2 h 时, 不同过量锰(图 1(a))、铌掺杂(图 1(b))及铬掺杂(图 1(c))PMSZT5 试样合成粉末的 XRD 图谱. 已知锰、铌离子半径分别为 0.08、0.064 nm. 双性铬离子当温度不同时呈现 +3、+5 和 +6 三种不同的价态^[8], 其离子半径分别为 0.062、0.048、0.038 nm. Ti^{4+} 和 Zr^{4+} 的离子半径为 0.064、0.082 nm. 因此, 各锰、铌、铬离子会取代 $(\text{ZrTi})^{4+}$ 的位置进入晶格. 用 X 射线可以检测相的纯度及鉴定相组成. 由图 1 可知, 本实验可以制备出纯的钙钛矿结构. 过量锰离子、掺杂铌离子以及铬离子完全进入主晶相. 三方-四方的相转变可以通过三方相的特征峰 $(200)_R$, 四方相的二个特征峰 $(200)_T$ 和 $(002)_T$ 的变化来分析^[9]. 从 $2\theta=43^\circ\sim 47^\circ$ 衍射区的 XRD 图谱看出: 在各掺杂范围内时两相共存, 材料处于准同型相界, 随着各掺杂量的增加, 三方相含量增加.

2.2 机电性能

图 2 为合适的烧结温度下, PMSZT5 压电陶瓷中不同 MnO_2 、 Nb_2O_5 和 Cr_2O_3 含量与介电常数 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, 压电常数 d_{33} , 机电耦合系数 K_p 的关系图. 从图 2 看出, MnO_2 过量 0.1wt% 时、 Nb_2O_5 掺杂量为 0.05wt%、 Cr_2O_3 掺杂量为 0.6wt% 时, 机电性能达到最佳值: MnO_2 : $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=1560$, $d_{33}=350$ pC/N, $K_p=0.63$; Nb_2O_5 : $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=1540$, $d_{33}=345$ pC/N, $K_p=0.59$; Cr_2O_3 : $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=1650$, $d_{33}=328$ pC/N, $K_p=0.63$.

2.3 温度稳定性

图 3 为不同锰掺杂 PMSZT5 陶瓷的 $\Delta f_r / f_{r25^\circ\text{C}}$ 、 S_{11}^E 、 K_{31} 和 d_{31} 随温度的变化曲线. 由图 3(a) 看出, 锰过量 0.1wt% 时, 随着温度升高, 谐振频率变化率增

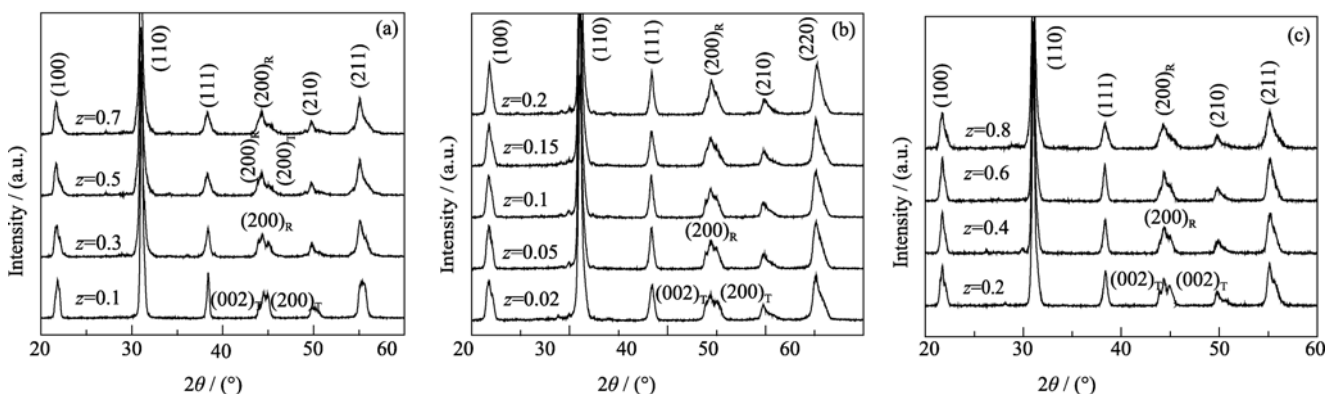


图 1 (a)锰过量, (b)铌掺杂和(铬)锆掺杂 PMSZT5 粉末 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for PMSZT5 powders doped with (a) MnO_2 , (b) Nb_2O_5 and (c) Cr_2O_3

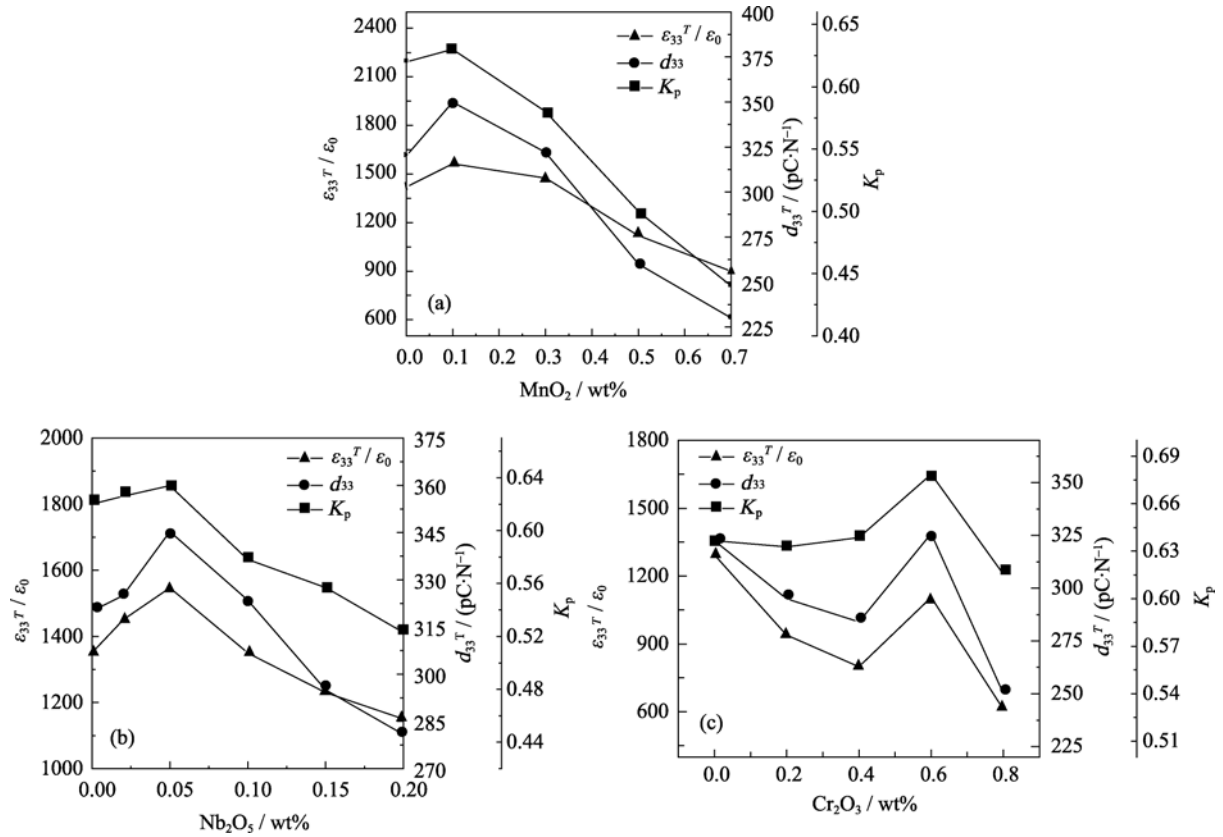


图 2 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, d_{33} , K_p 与 PMSZT5 中(a) MnO_2 , (b) Nb_2O_5 和(c) Cr_2O_3 含量的关系
Fig. 2 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, d_{33} and K_p as function of (a) MnO_2 , (b) Nb_2O_5 and (c) Cr_2O_3 contents in PMSZT5 ceramics

大, 锰过量 0.3wt%和 0.5wt%时, 随着温度升高, 谐振频率变化率降低. 谐振频率随温度的变化主要起因于弹性柔顺系数的变化, 其变化趋势与弹性柔顺系数的变化相反(如图 3(b)所示). 弹性柔顺系数随温度的变化趋势是温场和热场共同作用的结果^[10]. 从 K_{31} 随温度的变化曲线看出(如图 3(c)所示), 锰过量 0.1wt%时, 随着温度升高, K_{31} 降低; 锰过量 0.3wt%和 0.5wt%时, K_{31} 增大. 随着温度升高所有组成样品的 d_{31} 一直是增大的(如图 3(d)所示).

PMSZT5+zwt%MnO₂ 体系锰含量变化引起的效果见表 1, 可以看出, 对于机电性能较好的锰过量 0.1wt%的组成来说, -25~80℃的 f_r , K_{31} 和 d_{31} 平均温度系数分别为 $72\times10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $-0.027\%/^\circ\text{C}$ 和 $0.100\%/^\circ\text{C}$ 与未掺杂相比($\text{TC}f_r=142\times10^{-6}/^\circ\text{C}$, $\text{TCK}_{31}=-0.086\%/^\circ\text{C}$, $\text{TC}d_{31}=0.118\%/^\circ\text{C}$)要小, 说明适量锰加入可以改善 PMSZT5 体系的温度稳定性.

图 4 为不同铌掺杂 PMSZT5 样品的 $\Delta f_r/f_{r25^\circ\text{C}}$, S_{11}^E 、 K_{31} 和 d_{31} 随温度的变化曲线. 铌含量变化引起 PMSZT5+zwt%Nb₂O₅ 陶瓷的温度系数变化见表 2. 从表 2 中看出, 对于机电性能较好的 PMSZT5+0.05wt%Nb₂O₅ 的陶瓷来说, -25~80℃的 f_r , K_{31} 和 d_{31}

平均温度系数分别为 $145\times10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $-0.047\%/^\circ\text{C}$ 和 $0.047\%/^\circ\text{C}$. 与未掺杂陶瓷的相比($\text{TC}f_r=142\times10^{-6}/^\circ\text{C}$, $\text{TCK}_{31}=-0.086\%/^\circ\text{C}$, $\text{TC}d_{31}=0.118\%/^\circ\text{C}$), 谐振频率的温度稳定性变化不大, 但 K_{31} 和 d_{31} 要比未掺杂的稳定性变好. 说明适量铌的加入可以改善 PMSZT5 体系的温度稳定性.

图 5 为不同铬掺杂 PMSZT5 陶瓷的 $\Delta f_r/f_{r25^\circ\text{C}}$ 、 S_{11}^E 、 K_{31} 和 d_{31} 随温度的变化曲线. 表 3 是不同铬掺杂 PMSZT5+zCr₂O₃ 陶瓷的温度系数变化, 从表中看出, 铬掺杂量为 0.2wt%和 0.4wt%的样品 $\text{TC}f_r$ 、 TCK_{31} 和 $\text{TC}d_{31}$ 比未掺杂的样品要小得多. 加入

表1 PMSZT5陶瓷性能参数随锰含量的变化
Table 1 Characteristics of PMSZT5 ceramics with different MnO₂ contents

MnO ₂ /wt%	K_p	Q_m	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	-25~80℃		
				$\text{TC}f_r$ ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	TCK_{31} (%/℃)	$\text{TC}d_{31}$ (%/℃)
0	0.62	2400	1350	142	-0.086	0.118
0.1	0.63	1600	1563	72	-0.027	0.100
0.3	0.58	1420	1420	-83	0.146	0.470
0.5	0.50	1200	1200	-278	0.139	0.471

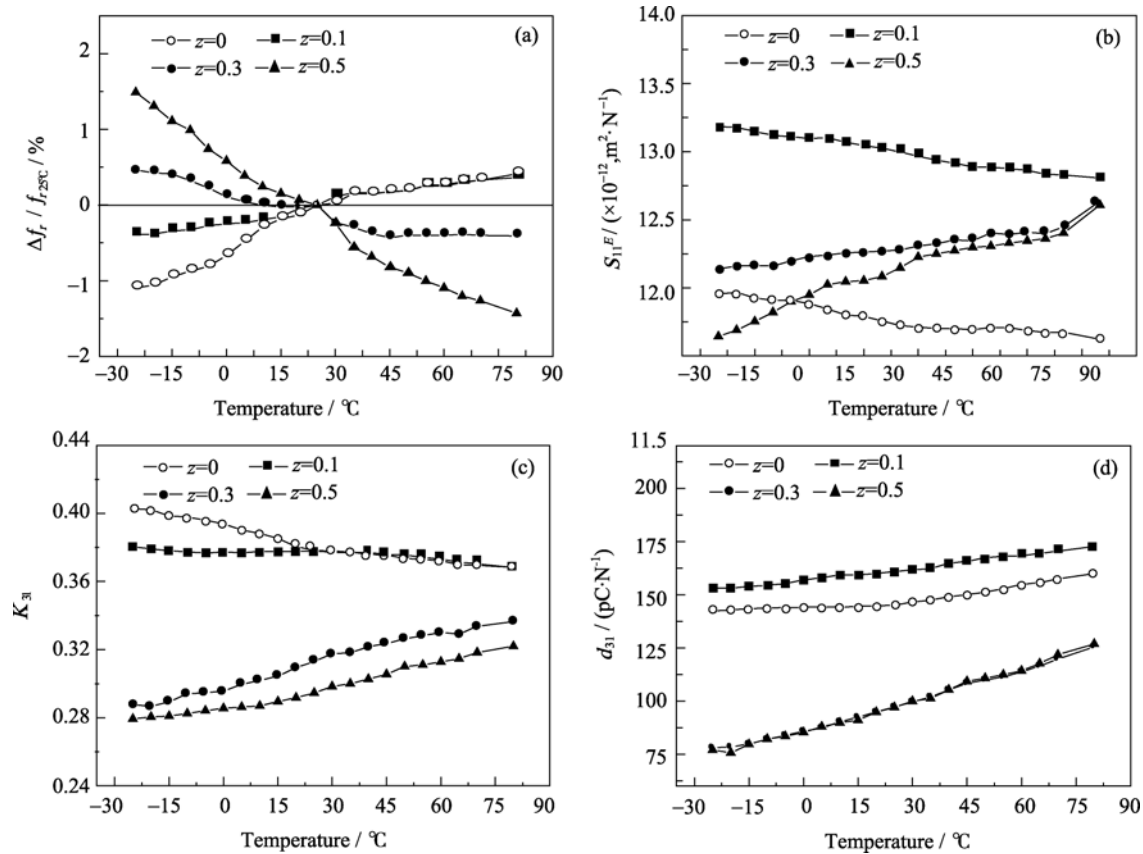


图 3 不同 MnO₂ 掺杂 PMSZT5 陶瓷的 (a) $\Delta f_r / f_{r25^\circ\text{C}}$, (b) S_{11}^E , (c) K_{31} 和 (d) d_{31} 随温度的变化曲线

Fig. 3 Temperature dependence of (a) $\Delta f_r / f_{r25^\circ\text{C}}$, (b) S_{11}^E , (c) K_{31} and (d) d_{31} for PMSZT5 doped with various MnO₂ contents

表 2 PMSZT5 陶瓷性能参数随铌掺杂量的变化

Table 2 Characteristics of PMSZT5 ceramics with different Nb₂O₅ contents

Nb ₂ O ₅ /wt%	K_p	Q_m	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	-25~80℃		
				$\text{TC}f_r$ (10 ⁻⁶ /℃)	$\text{TC}K_{31}$ (%/℃)	$\text{TC}d_{31}$ (%/℃)
0	0.62	2400	1350	142	-0.086	0.118
0.02	0.626	2100	1450	206	-0.048	0.025
0.05	0.633	2024	1540	145	-0.047	0.047
0.1	0.578	2028	1350	52	-0.030	0.088
0.15	0.558	1930	1230	44	-0.062	0.076

0.2wt% Cr₂O₃: $\text{TC}f_r$ 、 $\text{TC}K_{31}$ 和 $\text{TC}d_{31}$ 分别为 $22 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $-0.018\%/^\circ\text{C}$ 和 $0.082\%/^\circ\text{C}$. 0.4wt% Cr₂O₃: $53 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $-0.018\%/^\circ\text{C}$ 和 $0.070\%/^\circ\text{C}$. Cr₂O₃ 掺杂量达到 0.6wt% 时, 虽然机电性能较其它的掺杂要好, 但 $\text{TC}f_r$ 变化率较大. 可见在掺杂量较小时, 可以改善体系的温度稳定性. 另外 0.4wt% 和 0.6wt% 之间还有可能存在最佳的组成, 体系的机电性能最佳, 温度稳定性较好.

由此看来, 改性物的作用与主成分及添加量有

关, 只有掺杂一定的主成分和适当的添加量时, 才能对谐振频率及其它压电性能参数有稳定化效应. 改性物的作用机制尚不十分清楚, 不过从以上研究可以看出, 添加物改变相界位置是其影响频率温度稳定性的一个重要方面. 另外的一种解释是空间电荷产生内偏场的作用^[11]. 在掺有稳定剂的陶瓷中, 一般会引起空间电荷量变化. 软性添加物减少空间电荷. 硬性添加物增加空间电荷. 空间电荷极化作用可以抑制畴壁运动, 这使得压电性能降低. 空间

表 3 PMSZT5 陶瓷性能参数随铬掺杂量的变化

Table 3 Characteristics of PMSZT5 ceramics with different Cr₂O₃ contents

Cr ₂ O ₃ /wt%	K_p	Q_m	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	-25~80℃		
				$\text{TC}f_r$ (10 ⁻⁶ /℃)	$\text{TC}K_{31}$ (%/℃)	$\text{TC}d_{31}$ (%/℃)
0	0.62	2400	1350	142	-0.086	0.118
0.2	0.57	1420	1329	-22	-0.018	0.82
0.4	0.557	1720	1370	53	-0.018	0.70
0.6	0.60	2300	1650	177	-0.062	0.36
0.8	0.53	1100	1280	-124	0.013	0.200

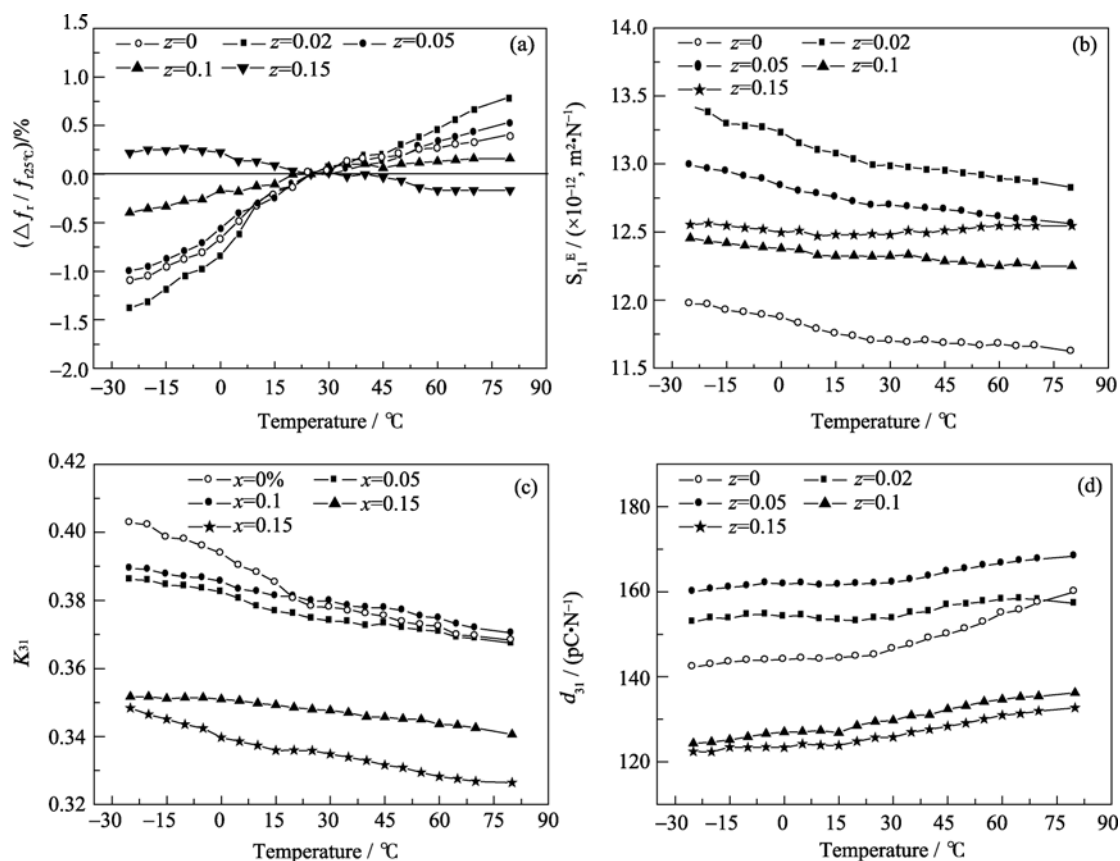


图4 不同 Nb_2O_5 掺杂 PMSZT5 陶瓷的(a) $\Delta f_r / f_{r25^\circ\text{C}}$, (b) S_{11}^E , (c) K_{31} 和(d) d_{31} 随温度的变化

Fig. 4 Temperature dependence of (a) $\Delta f_r / f_{r25^\circ\text{C}}$, (b) S_{11}^E , (c) K_{31} and (d) d_{31} for PMSZT5 ceramics doped with various Nb_2O_5 contents

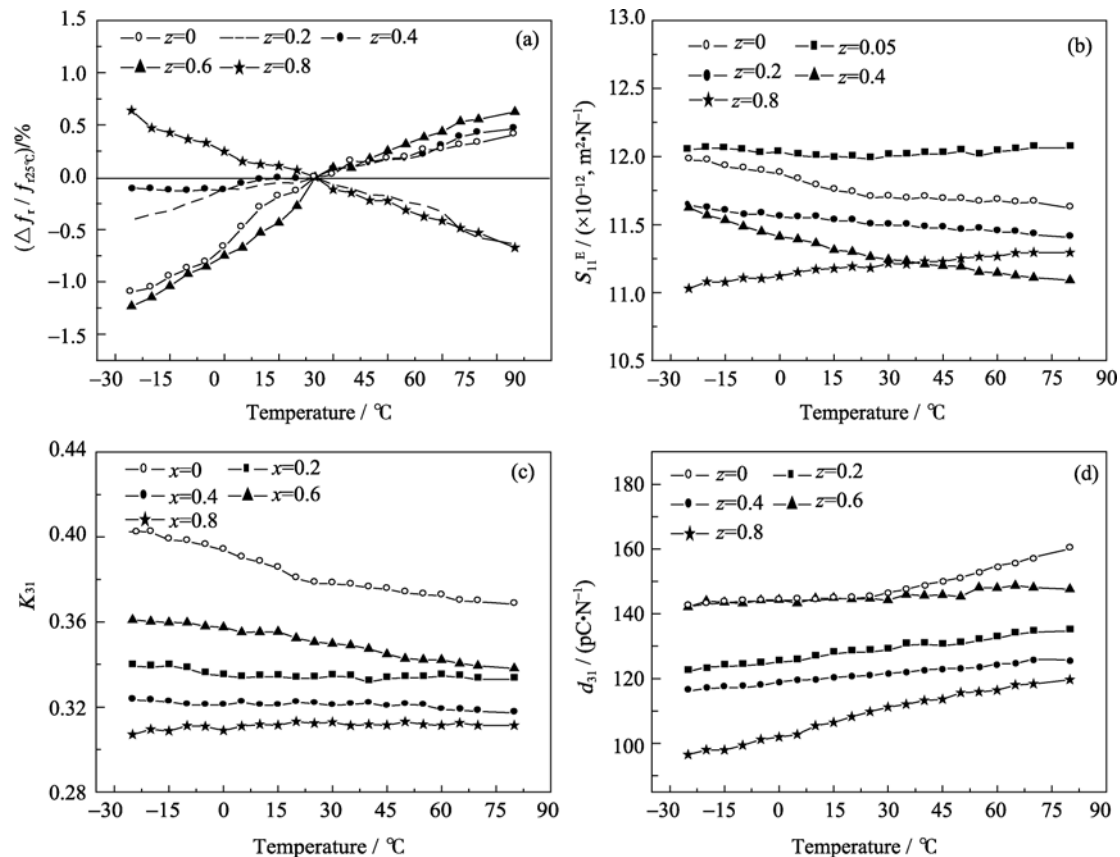


图5 不同 Cr_2O_3 掺杂 PMSZT5 陶瓷的 (a) $\Delta f_r / f_{r25^\circ\text{C}}$, (b) S_{11}^E , (c) K_{31} 和(d) d_{31} 随温度的变化

Fig. 5 Temperature dependence of (a) $\Delta f_r / f_{r25^\circ\text{C}}$, (b) S_{11}^E , (c) K_{31} and (d) d_{31} for PMSZT5 ceramics doped with various Cr_2O_3 contents

电荷量和体积电阻率有关, 由于电阻率随温度的升高而下降, 所以空间电荷作用随着温度的升高而减弱. 另外掺杂剂可能使体系晶粒生长更致密, 也会改善体系的稳定性^[12]. 综合考虑这些, 掺杂剂对温度稳定性的影响应该是复杂的.

3 结论

1) 各掺杂离子的加入使 PMSZT5 体系从四方相和三方相共存移向三方相. 适量的软性、硬性及两性离子掺杂, 优化了 PMSZT5 三元系陶瓷的介电和压电性能.

2) 综合考虑离子掺杂对机电性能及温度稳定性的共同影响, 锰过量较其它铌和铬掺杂更为优良. 机电性能较好的锰过量 0.1wt% 的组成, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0=1560$, $d_{33}=350\text{pC/N}$, $K_p=0.63$. $-25\sim 80^\circ\text{C}$ 的 f_r 、 K_{31} 和 d_{31} 平均温度系数分别为 $72\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $-0.027\%/^\circ\text{C}$, $0.100\%/^\circ\text{C}$ 与未掺杂相比($\text{TC}f_r=142\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $\text{TC}K_{31}=-0.086\%/^\circ\text{C}$, $\text{TC}d_{31}=0.118\%/^\circ\text{C}$)要小.

参考文献:

- [1] 林声和, 叶至璧, 王裕斌. 压电陶瓷. 北京: 国防工业出版社, 1980: 80–81.
- [2] DU H L, QU S B. Effect of Zr/Ti ratio on piezoelectric and dielectric properties of PNW-PMS-PZT ceramics. *Journal of Electronic Materials*, 2008, **21**(12): 589–592.
- [3] Yoon M S, Kim Y M. Effects of ZnO on the piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Electronic Materials*, 2007, **18**(4): 73–75.
- [4] 姜胜林, 仝金雨, 张海波(JIANG Sheng-Lin, *et al*). B 位掺杂对 $\text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.5}](\text{Zr}_{0.825}\text{Ti}_{0.175})_{1-x}\text{O}_3$ 系陶瓷铁电畴反转的影响. 硅酸盐学报(*Journal of the Chinese Society*), 2007, **35**(3): 303–307.
- [5] 杜红亮, 杜红娜, 周万城, 等(DU Hong-Liang, *et al*). 锰掺杂对 PNW-PMS-PZT 压电陶瓷结构和性能的影响. 硅酸盐学报(*Journal of the Chinese Society*), 2005, **33**(6): 776–779.
- [6] Zhou F, Long J W, Meng Z Y. Study on piezoelectric properties and aging behaviors of PMS-PZ-PT ternary ceramics doped with NiO. *Materials Science and Engineering*, 2004, **5**(11): 542–547.
- [7] Yoon S J, Kang H W, Kucheiko S I. Piezoelectric properties of $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Lu}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ ceramics. *Journal of the America Society*, 1998, **81**(9): 2473–2476.
- [8] Myoung G L, Byoung H K. Effects of thermal aging on temperature stability of $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3+x(\text{wt}\%)\text{Cr}_2\text{O}_3$ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **91**(5): 233–236.
- [9] Ahmed Boutarfaia. Investigations of co-existence region in lead zirconate-titanate solid solutions: X-ray diffraction studies. *Ceramics International*, 2000, **26**(8): 583–587.
- [10] ZHOU Fei, LONG Ji-Wen, MENG Zhong-Yan. Temperature stability of Nb-doped PMS-PZ-PZT ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19**(3): 586–592.
- [11] Jiang Q Y, Cross L E. Effects of porosity on electric fatigue behavior in PLZT and PZT ferroelectric ceramics. *Journal of Material Science*, 1993, **28**(16): 4536–4543.
- [12] Cheon C I, Lee H G. The piezoelectric properties and the stability of the resonant Frequency in Mn-Co co-doped PSZT ceramics. *Journal of Material Science*, 1999, **10**(3): 81–84.