

孔隙率及晶粒尺寸对多孔 PZT 陶瓷介电和 压电性能的影响及机理研究

曾 涛[†] 董显林 毛朝梁 梁瑞虹 杨 洪

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2005 年 11 月 25 日收到, 2005 年 12 月 14 日收到修改稿)

采用添加造孔剂的方法制备多孔锆钛酸铅(PZT)陶瓷,并研究了孔隙率和晶粒尺寸对多孔 PZT 陶瓷介电和压电性能的影响及机理.研究表明:孔隙率的增加降低了多孔 PZT 陶瓷的介电常数,提高了静水压优值,并证明在一定条件下孔隙率与介电常数关系可由 Okazaki 经验公式及 Banno 模型预测.晶粒尺寸增加,多孔 PZT 陶瓷的介电常数、压电系数和优值增加,并可用 Okazaki 空间电荷理论解释晶粒尺寸对试样介电和压电性能的影响.对于添加重量百分数为 10% 造孔剂的多孔 PZT 陶瓷,当烧结温度为 1300℃ 时,孔隙率为 34%, d_{33} 达 312 pC/N 接近致密 PZT (350 pC/N),其静水压优值为致密 PZT 的十几倍,介电常数和压电系数比具有相当优值的 PZT 聚合物复合材料高很多,在具有高灵敏度的同时能更有效地抗外界干扰.

关键词:多孔 PZT 陶瓷,静水压优值,压电性能,介电性能

PACC: 7760, 7720, 7820H

1. 引 言

PZT 压电陶瓷因具有压电效应好、稳定性好及能实现机械信号和电信号相互转换等优点,广泛应用于水声换能器和水听器等领域^[1-3],水听器的灵敏度则取决于压电陶瓷的静水压优值($d_h \cdot g_h$),其中 d_h 为静水压压电系数, g_h 为静水压电压系数.尽管致密 PZT 陶瓷具有高的压电系数(d_{33} , d_{31}),但由于其 d_{33} 和 d_{31} 的方向相反导致静水压压电系数($d_h = d_{33} + 2d_{31}$) 低,且致密 PZT 陶瓷具有高的介电常数,使其静水压电压系数($d_h = g_h/\epsilon$) 更低,因而致密 PZT 陶瓷的静水压优值很低,另外致密 PZT 陶瓷还存在声阻抗大,与空气、水等媒介声阻抗匹配性差等问题.

通常有两种方法来降低材料的密度、提高静水压优值.第一种是制备 PZT 聚合物复合材料^[4,5],通过聚合物的加入极大地降低材料的介电常数,提高优值.但是低的介电常数使多孔 PZT 陶瓷的电容很低,应用时易受干扰,另外 PZT 聚合物复合材料的制备工艺复杂且使用温度较低^[6].另一种制备工艺

相对简单且材料使用温度更高的方法是制备多孔 PZT 陶瓷^[7-9],多孔 PZT 陶瓷可通过调节孔隙率改善与水等媒介的声阻抗匹配,并可通过降低介电常数来提高优值.然而多孔 PZT 陶瓷也存在当孔隙率大时介电常数及压电系数都很低的问题.本研究的主要目的就是通过在添加造孔剂和调节烧结温度,在引入孔隙的基础上提高晶粒尺寸以制备既具有高灵敏度又能有效抗外界干扰的多孔 PZT 陶瓷,并研究孔隙率、晶粒尺寸对多孔 PZT 陶瓷介电和压电性能的影响机理,促进多孔 PZT 陶瓷在水听器领域的实际应用.

2. 实验过程

2.1. 样品制备

本实验通过添加造孔剂的方法制备多孔 PZT 陶瓷,造孔剂选择为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和糊精(dextrin).用湿式球磨法将 PZT 与造孔剂的混合粉末球磨 6h,锆球作为球磨介质,酒精作为溶剂.混合粉末成分(质量分数)为: $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 0.5\%$ 的 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \alpha\text{PMMA}$ 和 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 +$

[†] E-mail: zengtao@mail.sic.ac.cn

0.5%的 Nb_2O_5 + β 糊精, $\alpha = 0, 2.5\%, 5\%, 10\%$ 和 12.5% , $\beta = 0, 3\%, 6\%, 9\%, 12\%, 15\%$ 和 18% , PMMA 的粒度为 $120\text{--}170\mu\text{m}$, 糊精的粒度为 $20\text{--}40\mu\text{m}$. 将球磨后的浆料在室温中自然干燥后添加粉料重量 7% 的 PVA 液体并混合均匀, 将混合后的粉末过筛并在 200MPa 下压成直径 $\phi 16\text{mm}$ 的圆片. 根据造孔剂的热分析曲线, 选择合理的升温速度升温至 850°C 排塑, 将排塑好的素坯放入三重倒置的坩埚并覆盖 PZT 熟料以尽可能减少铅挥发, 最后将样品在 1200°C 烧结 2h. 选择添加 PMMA 质量分数 10% 的样品分别在 1050°C , 1100°C , 1150°C , 1200°C , 1250°C 和 1300°C 烧结 2h, 以研究晶粒尺寸对多孔 PZT 陶瓷压电性能的影响.

将烧结好的样品磨去表层、清洗, 在真空下蒸银电极, 然后将样品在 120°C 油浴, 施加 $3\text{--}4\text{kV/mm}$ 直流电压并保压十分钟的条件下极化.

2.2. 分析测试

用阿基米德排水法测量样品体积密度和孔隙率, 并对样品进行 XRD 分析 (Rigaku, RAX-10, 日本) 及用扫描电镜 (SEM, JSM-6700F, JEOL, 日本) 观察样品的微观结构. 纵向压电系数 (d_{33}) 由准静态 d_{33} 测量仪 (ZJ-3D, 北京声学研究所) 直接测得, 用 HP-4294A 阻抗分析仪测样品的电容、介电损耗和谐振与反谐振频率, 然后结合样品的厚度、面积和纵向压电系数可得到样品的介电常数 ϵ 、机电耦合系数 k_p 和横向压电系数 d_{31} , 用得到的 d_{33} , d_{31} 和 ϵ 值计算样品的 d_h , g_h 和 $d_h g_h$ 值.

3. 实验结果与讨论

3.1. 多孔 PZT 陶瓷的微观结构

X 射线衍射分析 (图 1) 表明, 致密 PZT53/47 陶

瓷和分别添加聚甲基丙烯酸甲酯及糊精所制备的多孔 PZT53/47 陶瓷都具有单一的钙钛矿结构.

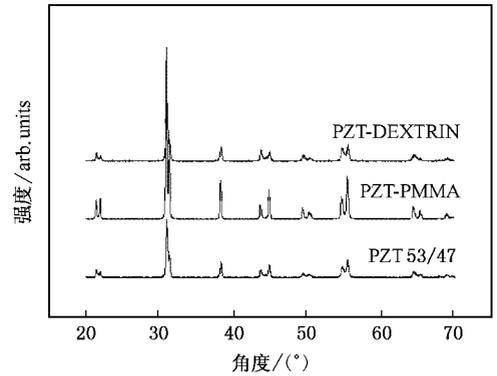


图 1 致密 PZT 陶瓷与添加不同造孔剂的多孔 PZT 陶瓷的 XRD 图谱

图 2 所示为造孔剂添加质量分数 5%、10% 和 12.5% 的样品的 SEM 形貌, 图 3 为 PMMA 和糊精两种造孔剂的添加量与孔隙率的关系曲线. 从图 2、图 3 中可以看出样品中存在较均匀分布的宏观气孔, 孔隙率随着造孔剂的添加量增加而增加.

图 4 所示为烧结温度分别为 1150°C , 1200°C , 1300°C 时样品的 SEM 形貌, 图 5、图 6 分别为样品烧结温度与孔隙率及烧结温度与晶粒尺寸的关系曲线. 由图 4、图 5 和图 6 可以看出, 在 1050°C 至 1200°C 之间, 烧结温度增加, 样品的孔隙率明显下降而晶粒尺寸缓慢增加; 在 1200°C 至 1300°C 之间时, 烧结温度增加, 样品的孔隙率缓慢下降而晶粒尺寸明显增加.

3.2. 多孔 PZT 陶瓷的介电性能

多孔 PZT 陶瓷的孔隙率和介电常数的关系一直倍受关注^[10], 为了在开口、闭口气孔及开口和闭口气孔共存的情况下都能预测孔隙率与介电常数的关系, Okazaki 提出了以下经验公式^[11]:

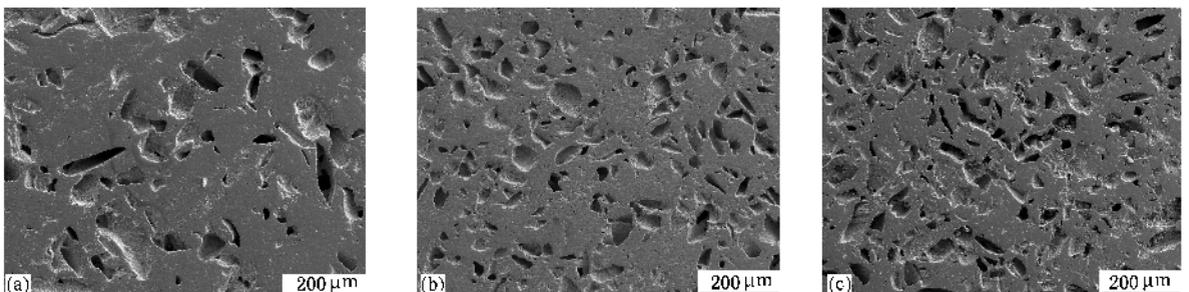


图 2 不同孔隙率的多孔 PZT 陶瓷的 SEM 形貌 ($\times 100$) (a) 23.9%, (b) 35%, (c) 40.9%

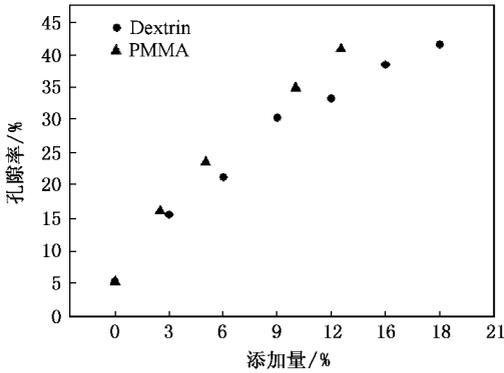


图3 造孔剂的添加量与孔隙率关系曲线

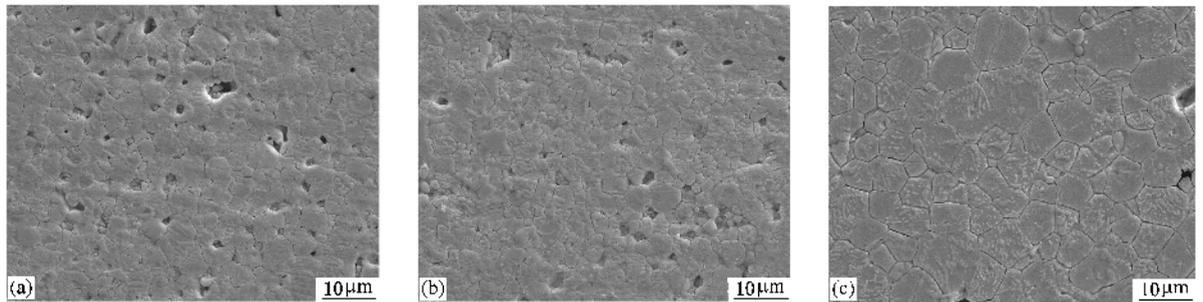
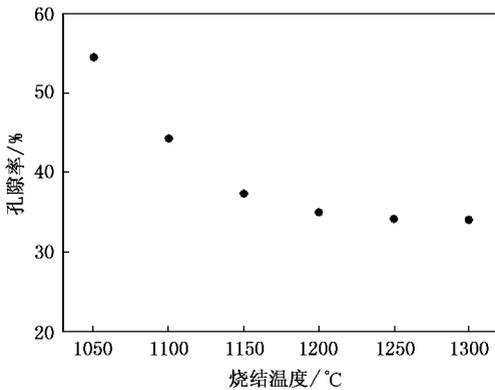
图4 样品在不同温度烧结的 SEM 形貌 ($\times 2000$) (a)1150°C, (b)1200°C, (c)1300°C

图5 样品烧结温度与孔隙率的关系曲线

Wersing 等人^[12]则通过建立理论模型来解释孔隙率和介电常数的关系,他们将多孔 PZT 陶瓷看成孔和陶瓷复合的两项系统,同时引入 Newham 提出的两相系统连通的概念^[13],将多孔 PZT 陶瓷中闭口和开口气孔分别归纳为 3-0 型和 3-3 型两种复合方式. Banno^[14]在 Wersing 等人的基础上考虑孔形状对介电性能的影响并针对闭口气孔(3-0 型)为主的情况建立了 Banno 修正立方体模型并提出了以下公式试图定量预测孔隙率与介电常数的关系

$$\epsilon_{33}^* = \epsilon_{33} \left[1 + \frac{1}{p^{1/3} (\epsilon_{33}/\epsilon_0 - 1) K_s^{2/3} + 1} \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}} - \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}} \right], \quad (2)$$

$$\epsilon_{app} = (1 - p) (\epsilon_{sl} - 1) [1 + N_i (\epsilon_{sl} - 1)], \quad (1)$$

其中 ϵ_{app} 为多孔陶瓷的介电常数, ϵ_{sl} 为致密陶瓷的介电常数, p 为孔隙率, N_i 为退化因子. 当由热压和正常烧结产生气孔时 $N_i = 0.001p$, 以闭口气孔为主时 $N_i = 0.002p$, 以开口气孔为主时 $N_i = 0.004p$, 因此当开口气孔和闭口气孔共存时可认为 $N_i = (0.002x + 0.004y)p$. 将由(1)式得到的预测值和实验值比较见图 7(a), 从图中可知多孔 PZT 陶瓷在正常烧结和闭口气孔为主时与(1)式符合得很好, 在开口气孔和闭口气孔共存时, 可以通过调节 x 和 y 的值以达到预测值与实验值相一致.

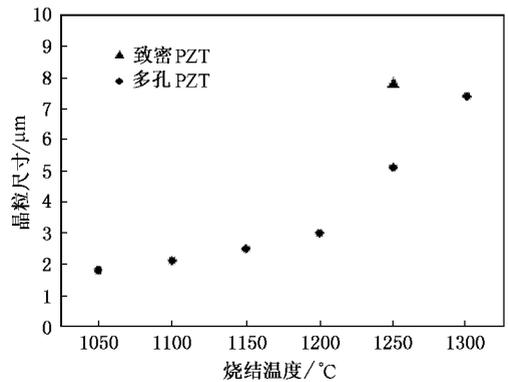


图6 样品烧结温度与晶粒尺寸的关系曲线

其中 ϵ_{33}^* 是多孔 PZT 陶瓷的介电常数, ϵ_{33} 是致密 PZT 陶瓷的介电常数, p 是多孔 PZT 陶瓷的孔隙率, K_s 为孔形状因子, 当为球形孔时 $K_s = 1$, 椭球形孔时 $K_s = 0.5$. 由于致密 PZT 陶瓷介电常数很大(接近 2000), 因此(2)式可以简化为以下公式:

$$\epsilon_{33}^* = \epsilon_{33} \left[1 - \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}} \right], \quad (3)$$

将由(3)式得到的预测值与分别以 PMMA 和糊精作为造孔剂及正常烧结所制备样品的实验值进行比较, 见图 7(b). 根据实验观察和孔隙率测量结果, 当样品正常烧结时, 所形成的孔接近球形, 此时取 K_s

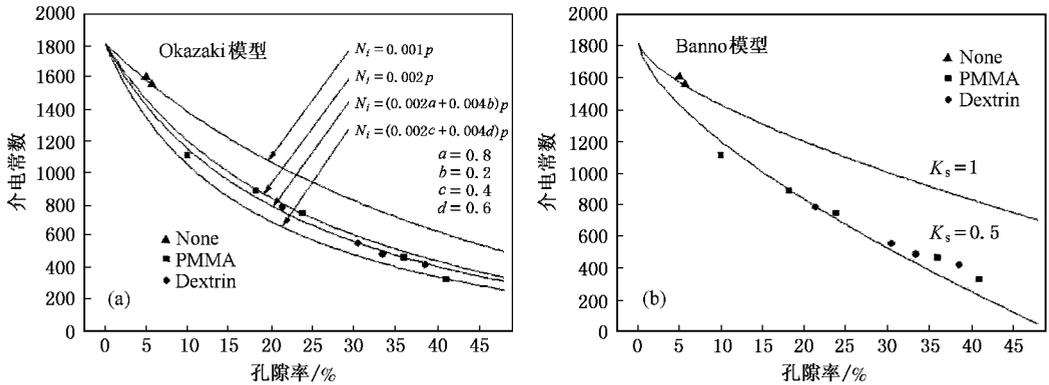


图 7 多孔 PZT 陶瓷的孔隙率与介电常数关系实验值与预测值比较 (a) Okazaki 模型, (b) Banno 模型

= 1 ;当添加造孔剂时,样品中的孔主要来自于造孔剂的挥发,由于本实验添加的造孔剂为不规则形状,所以此时孔接近椭球形因此取 $K_s = 0.5$;当孔隙率小于 25% 时样品的气孔相以闭口气孔为主;当样品孔隙率大于 25% 时,则开口气孔和闭口气孔共存甚至以开口气孔为主.从图中可以看出当孔隙率小于 25% 时实验值和理论值符合得很好,当孔隙率大于 25% 时实验值逐渐偏离预测值.因此可以认为 Banno 模型在以闭口气孔为主时能较准确地预测孔隙率对介电常数的影响.

3.3. 多孔 PZT 陶瓷的压电性能

图 9 是多孔 PZT 陶瓷的孔隙率与压电系数的关系曲线,从图中可以看出随着孔隙率增加多孔 PZT 陶瓷的压电系数下降.根据 Carroll 和 Holt 的理论^[17],孔周围存在的内应力使多孔 PZT 陶瓷产生微观应力和应变,因此孔隙率的增加会使微观应力和应变增加.增加的微观应力不仅对畴壁起钉扎作用,而且阻碍晶粒生长,使晶粒细化,从而对畴壁运动起到阻碍作用(本文后面将加以解释),因此多孔 PZT 陶瓷的压电系数 d_{33} 随孔隙率升高而降低.

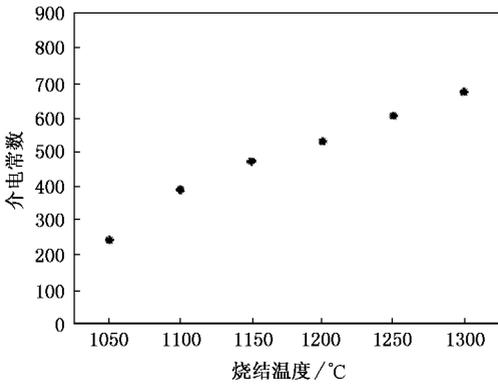


图 8 烧结温度与多孔 PZT 陶瓷介电常数的关系曲线

图 8 所示为样品的烧结温度与介电常数的关系曲线,从图中可以看出随着烧结温度增加样品的介电常数增加.在 1050°C 至 1200°C 烧结时,样品的介电常数随着烧结温度增加而增加可以认为是由于孔隙率减少所致;而在 1200°C 至 1300°C 烧结时,样品的介电常数随着烧结温度增加而增加则是由于晶粒尺寸增加的原因.当晶粒尺寸增加时,晶界减少,由于晶界的介电常数较低,因而样品的介电常数增加,这与 Webster^[15]和 Martirena^[16]等人结论一致.

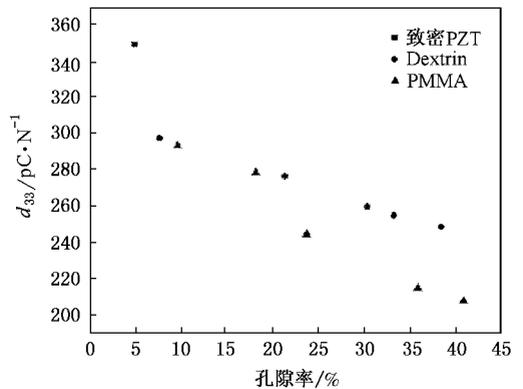


图 9 多孔 PZT 陶瓷的孔隙率与压电系数的关系曲线

尽管随着孔隙率增加多孔 PZT 陶瓷的纵向压电系数 d_{33} 降低,但是由于横向压电系数 d_{31} 降低速度更快,因而其静水压压电系数($d_h = d_{33} + 2d_{31}$)反而升高,并且孔隙率增加使多孔 PZT 陶瓷的介电常数降低,从而其静水电压系数($d_h = g_h/\epsilon$)明显升高,所以随着孔隙率增加多孔 PZT 陶瓷的静水压优值大幅度地增加见图 10.

图 11 给出了多孔 PZT 陶瓷的烧结温度与压电系

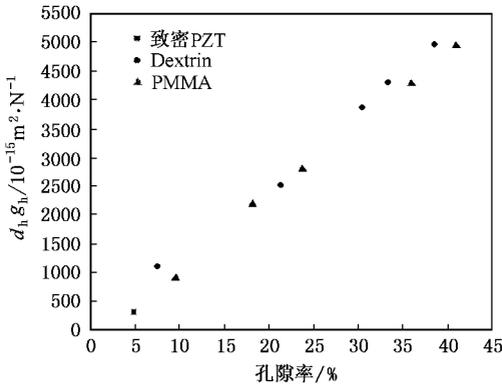


图 10 多孔 PZT 陶瓷的孔隙率与优值的关系曲线

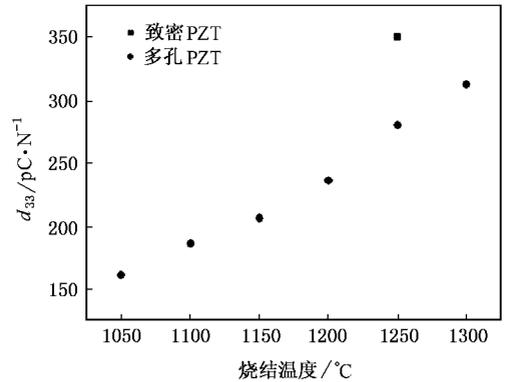


图 11 烧结温度与多孔 PZT 陶瓷压电系数的关系曲线

数的关系曲线,从图中可以看出随着烧结温度增加多孔 PZT 陶瓷的压电系数升高,当 1300°C 烧结时,多孔 PZT 陶瓷的压电系数 d_{33} 达 312 pC/N 已经接近致密 PZT 陶瓷 (350 pC/N)。结合图 6 可知在 1050°C 至 1200°C 烧结时,多孔 PZT 陶瓷压电系数随着烧结温度增加而增加可以认为是孔隙率减少的原因;而在 1200°C 至 1300°C 烧结时,多孔 PZT 陶瓷的压电系数随着烧结温度增加而增加则是由于晶粒尺寸增加所致。

有很多关于晶粒尺寸对 PZT 陶瓷压电性能的影响机理的研究报道^[18,19],其中以 Okazaki^[18]提出的空间电荷理论较为合理。Okazaki 认为空间电荷多为

空位或者杂质原子,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见图 12 (a),当多孔 PZT 陶瓷极化时,外电场对空间电荷层产生的作用力与其对电畴产生的力相反,因而阻碍畴转动,降低极化效率。晶粒减小时,空间电荷层增加见图 12 (c),使畴壁更加难以转动,所以晶粒尺寸降低时,多孔 PZT 陶瓷的压电系数降低。晶粒尺寸对压电系数影响远大于其对介电常数的影响,因此当晶粒尺寸增加时,多孔 PZT 陶瓷的压电系数比介电常数增加要快,所以烧结温度增加多孔 PZT 陶瓷的静水压优值仍然增加见图 13。

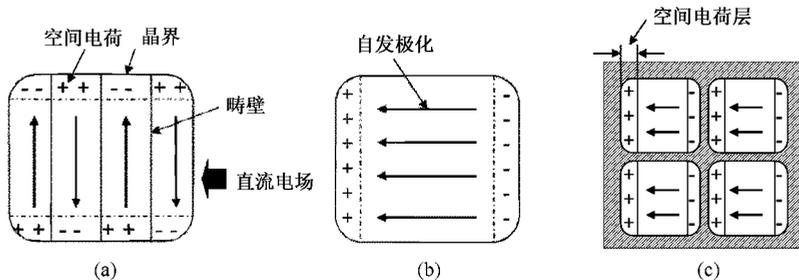
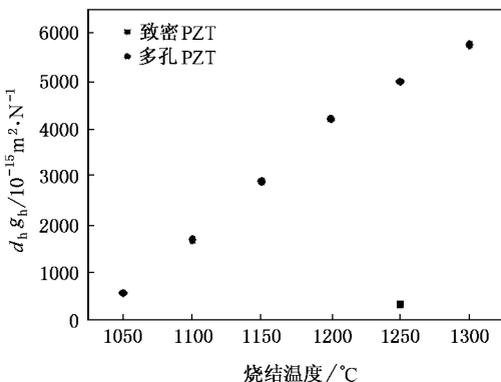
图 12 晶粒和电畴内部的空间电荷层^[18] (a)未极化的粗晶粒 (b)极化的粗晶粒 (c)极化的细晶粒

图 13 烧结温度与多孔 PZT 陶瓷优值的关系曲线

4. 结 论

1) 孔隙率的增加降低了多孔 PZT 陶瓷的介电常数和压电系数,提高了静水压优值。

2) 在一定条件下,孔隙率对介电常数的影响可用 Okazaki 的经验公式及 Banno 修正立方体模型定量预测;孔隙率对压电系数的影响可用 Carroll 等的微观应力理论加以解释。

3) 晶粒尺寸增加,多孔 PZT 陶瓷的介电常数、压电系数和优值都增加,晶粒尺寸对压电性能和介电性能的影响可用 Okazaki 空间电荷理论加以解释。

4) 通过在引入孔隙的基础上提高晶粒尺寸, 可以制备同时具有高静水压优值及较高压电系数和介电常数的多孔 PZT 陶瓷.

5) 对于添加质量分数为 10% 造孔剂的多孔 PZT 陶瓷, 当烧结温度为 1300°C 时, 孔隙率为 34%, 介电常数为 672, d_{33} 达 312pC/N 接近致密 PZT

(350pC/N) 其优值为致密 PZT 的十几倍, 而具有相当优值的 PZT 聚合物复合材料的介电常数为 101, 压电系数 d_{33} 为 165pC/N^[20], 因此多孔 PZT 的介电常数和压电系数比具有相当优值的 PZT 聚合物复合材料高很多, 在具有高灵敏度的同时能有效地抗外界干扰.

-
- [1] Jaffe B, Roth R S, Marzullo S 1954 *J. Appl. Phys.* **25** 809
- [2] Kakegawa K, Matsunaga O, Kato T *et al* 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 1071
- [3] Chantreya S S, Fulath M, Pask A 1981 *J. Am. Ceram. Soc.* **64** 422
- [4] Skinner D P, Newnham R E, Cross L E 1978 *Mat. Res. Bull.* **13** 599
- [5] Venkatragavaraj E, Satish B, Vinod P R *et al* 2001 *J. Phys. D: Appl. phys.* **34** 487
- [6] Xia Z F, Ma S S, Zhu J Q *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2075 (in Chinese) [夏钟福、马珊珊、朱伽倩 等 2003 物理学报 **52** 2075]
- [7] Galassi C, Roncari E, Capiani C *et al* 2002 *Ferroelectrics* **268** 47
- [8] Roncari E, Galassi C, Craciun F *et al* 2001 *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** 409
- [9] Bowen C R, Perry A, Lewis A C F *et al* 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 541
- [10] Li J F, Kenta T, Masaru O *et al* 2003 *J. Am. Ceram. Soc.* **86** 1094
- [11] Okazaki K 1981 *Ferroelectrics* **35** 173
- [12] Wersing W, Lubitz K, Mohaupt J 1986 *Ferroelectrics* **68** 77
- [13] Newnham R E, Skinner D P, Cross L E 1978 *Mat. Res. Bull.* **13** 525
- [14] Banno H 1987 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66** 1332
- [15] Webster A H, Weston T B 1968 *J. Am Ceram. Soc.* **37** 51
- [16] Martirena H T, Burfoot J C 1974 *J. Phys. C: Solid Phys.* **7** 3182
- [17] Carroll M M, Holt A C 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 1626
- [18] Okazaki K, Nagata K 1973 *J. Am. Ceram. Soc.* **56** 82
- [19] Randall C A, Kim N, Kucera J P *et al* 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 677
- [20] Chen Y C, Wu S 2004 *Ceramics. International* **30** 69

Effects of porosity and grain sizes on the dielectric and piezoelectric properties of porous PZT ceramics and their mechanism

Zeng Tao[†] Dong Xian-Lin Mao Chao-Liang Liang Rui-Hong Yang Hong

(*Shanghai institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China*)

(Received 25 November 2005 ; revised manuscript received 14 December 2005)

Abstract

Porous lead zirconate titanate (PZT) ceramics were prepared by adding pore formers , and the effects of pore structure and grain sizes on the dielectric and piezoelectric properties of samples were investigated. The research showed that an increase in the porosity led to reduced dielectric constant as well as enhanced hydrostatic figures of merit ($d_h \cdot g_h$). The effect of porosity on dielectric constant can be predicted by the Okazaki exponential formula and Banno model under certain conditions. An increase in grain size increases the dielectric constant , piezoelectric coefficient and hydrostatic figures of merit , which can be explained by the Okazaki space-charge theory. For the sample with 10 wt% PMMA additions sintered at 1300°C , the porosity is 34% and the longitudinal piezoelectric coefficient (d_{33}) is very close to that of dense PZT ceramics , while the hydrostatic figures of merit ($d_h \cdot g_h$) is about fifteen times greater than that of dense PZT ceramics. Compared with PZT-polymer composites , the dielectric constant and piezoelectric coefficient of 34% porous PZT sintered at 1300°C is much higher and can be more efficient in resisting the interference from the ambient medium.

Keywords : porous PZT , hydrostatic figures of merit , piezoelectric properties , dielectric properties

PACC : 7760 , 7720 , 7820H

[†] E-mail : zengtao@mail.sic.ac.cn.