

一种用 $(\text{Pb}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})\text{MnO}_3$ 改性的 PbTiO_3 压电陶瓷*

孙宣仁 张福宝 邓其光
(广州通讯研究所)

1. 引言 由于 PbTiO_3 压电陶瓷较难合成,因而使它的推广应用比 PZT 陶瓷晚。但是由于它的介电常数 ϵ 小(200左右),居里温度高(490°C)^[1],故在高频器件、红外器件等方面有应用前途。目前应用较广的 $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ -PTC 陶瓷的转变温度就是利用 PbTiO_3 的高温特性来提高的。

本文介绍的是利用 PbTiO_3 的介电常数小、 K_t 大和频率稳定度高的特点,把它用作滤波器材料的研究工作。

2. PbTiO_3 陶瓷的掺杂改性 PbTiO_3 属四方相,由于 PbO 的熔点(888°C)与 TiO_2 的熔点(1850°C)相差很大,使得它不象 BaTiO_3 那样易于合成。在 PbTiO_3 陶瓷的合成过程中,如果只考虑在 Pb^{2+} 里或者在 Ti^{4+} 里作少量离子置换,一般讲都容易破坏它的四方相结构,从而出现烧成粉化现象;但也有例外,用少量 Nb^{5+} 或 Mn^{3+} 离子掺杂改性,就不易出现粉化现象。不仅如此, PbTiO_3 用 MnO_2 改性,引入量可高达 50% 克分子,对它的居里温度也影响不大,同时还可使它具有吸热的 PTC 效应;而若再引入 Ba^{2+} ,在少量 MnO_2 的情况下,具有放热的 PTC 效应;在大量 MnO_2 的情况下又能使它具有 NTC 特性。这种陶瓷可用作 500°C 左右的温度传感器^[2]。

本文进行的掺杂改性,主要目的是改善 PbTiO_3 的三次谐波下的电性能^[3]。试验结果列于表 1。表 1 中的 f_{r3} 是 PbTiO_3 振子三次谐波的谐振频率 (MHz), V_{r3} 是 f_{r3} 时的谐振电压 (mV), V_{a3} 是 f_{r3} 时的反谐振电压 (mV),测量时的短路电压 $V_0 = 100\text{mV}$ 。由表 1 可以看出:

(1) PbTiO_3 陶瓷用三、四种离子组合掺杂改性的效果要比用一、两种离子掺杂改性的效果好。有的烧成性能得到了改进,烧成温度范围由 3—5°C 展宽到 20°C;有的谐振电压得到大幅度提高,从而使 Q_M 大幅度上升;有的表面漏电减小,改进了耐压性能,提高了极化后的成品率。

(2) 按照电价平衡原则,将三种以上离子组合成复杂钙钛矿型化合物,用来改性 PbTiO_3 的效果比较好。

(3) 滤波器材料特别需要品质因素 Q_M 值高,而在测量上则主要体现在要谐振电压 V_{r3} 高。因为材料的 Q_M 值高,器件的阻带衰减就大,插入损耗就小。实践证明, Mn 、 Ni 、 Sb 是提高 Q_M 值的有用离子,这对 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 和 PbTiO_3 都是一样的。在 PbTiO_3 系统中,

* 1984年5月16日收到,1985年2月4日修改定稿。

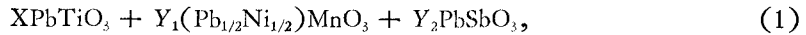
Pb^{2+} 适当过量对提高 Q_M 值是有利的, 因此, 表 1 中的优选配方应是 18 号料。该配方中的 PbSbO_3 是用来克服表面漏电的, 不用它, 耐压很差, 极化无法通过。

表 1 PbTiO_3 陶瓷的掺杂改性

No.	改性物及其含量(mol%)	烧成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	电性能			评 价
			f_{r3} (MHz)	V_{r3} (mV)	V_{a3} (mV)	
1	3% MnO_2	1150	—	—	—	烧成温度很窄; 干压成型的试片, 烧不成瓷
2	10% MnO_2	1125	66.30	60.00	15.00	耐压差, 极化不易通过, 重复性差
3	10% $\text{Pb}_{1/2}\text{MnO}_3$	1095	60.30	90.00	8.00	烧成温度很窄, 只有3—5 $^{\circ}\text{C}$; 耐压差; 重复性差
4	3% MnO_2 + 3% PbNb_2O_6	1175	45.00	50.00	18.00	耐压性能好, 极化易通过
5	3% $\text{La}_{1/2}\text{MnO}_3$	1120	45.80	58.30	6.20	烧成温度宽, 有10 $^{\circ}\text{C}$ 左右; 耐压好; 极化易通过
6	3%($\text{Pb}_{2/3}\text{La}_{1/3}$) MnO_3	1100	65.00	72.00	18.50	烧成温度很宽, 有20 $^{\circ}\text{C}$ 左右; 耐压性能好
7	3%($\text{Pb}_{2/3}\text{Bi}_{1/3}$) MnO_3	1100	56.00	32.00	7.90	V_{r3} 很小, 电性能分散大。
8	3%($\text{Pb}_{2/3}\text{Sb}_{1/3}$) MnO_3	1095	57.70	71.00	8.20	烧成温度很窄, 只有1095 $^{\circ}\text{C}$ 一点; 耐压好
9	10% $\text{Ni}_{1/2}\text{MnO}_3$	1140	—	—	—	很好成瓷; 漏电流很大, 不能加高压, 得不到电性能
10	3% $\text{La}_{2/3}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$	1160	48.30	69.00	9.70	烧成温度宽, 有20 $^{\circ}\text{C}$ 左右; 不退极化
11	3% $\text{Bi}_{2/3}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$	1190	41.70	38.00	1.00	烧成温度宽, 有20 $^{\circ}\text{C}$; 但是 Bi^{3+} 离子对提高 V_{r3} 不利
12	3.2% $\text{Ce}_{1/2}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	1170	109.50	75.00	10.00	重复性好, 耐压好
13	3.2% $\text{Ce}_{1/2}(\text{Cd}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$	1175	41.50	76.00	10.00	耐压好, III B 族离子对提高 Q_M 不利
14	$Y_1\%(\text{Pb}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$	1130	55.17	96.00	9.20	$Y_1 = 0.05-0.16$, 耐压好; 用双层坩埚烧成, 不易退极化
15	$Y_1\%\text{Ni}_{1/2}\text{MnO}_3 + Y_2\%\text{PbSbO}_3$	1140	63.70	90.00	9.60	$Y_1 = 0.01-0.05$, $Y_2 = 0.005-0.05$, 性能同 14 号
16	$Y_1\%\text{NiMnO}_3 + Y_2\%\text{PbSbO}_3$	1140	59.80	96.00	8.20	结晶颗粒度小(1—2 μm); Y_1, Y_2 和性能同 15 号
17	$Y_1\%\text{Pb}(\text{Sb}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_3$	1150	60.00	93.00	17.20	$Y_1 = 0.05-0.10$, 结晶颗粒度大(3—4 μm)
18	$Y_1\%(\text{Pb}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})\text{MnO}_3 + Y_2\%\text{PbSbO}_3$	1165	68.30	96.00	5.00	$Y_1 = 0.01-0.05$, $Y_2 = 0.005-0.05$, 重复性好; 结晶颗粒度小(1—2 μm); 1165 $^{\circ}\text{C}$ 烧成, 不退极化

3. 用 $(\text{Pb}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})\text{MnO}_3$ 改性的 PbTiO_3 陶瓷的电性能

表 1 中 18 号料可以写成:



其中 $Y_1 = 0.01 \sim 0.05$, $Y_2 = 0.005 \sim 0.05$, $X = 1 - Y_1 - Y_2$. 其他配方的写法, 可以此类类推.

(1) 式配方的制备工艺简单介绍如下: 按照(1)式, 对各种原材料的用量进行计算; 所用原材料, 除 MnO_2 和 Ni_2O_3 的纯度要求高于 90% 外, 其他都可以用工业纯的; 称料后用振动磨(可以用钢球)混料 2h; 然后进行预烧, 条件是 850°C , 烧 2h, 再细磨 4h; 采用轧膜工艺成型, 以便加宽烧成温度; 轧膜后的生坯厚度为 $12 \sim 14 \mu\text{m}$, 切割成 $5 \times 5 \text{mm}^2$ 的小方片, 然后按一般压电陶瓷工艺进行烧成; 烧成后的试片, 蒸发上直径为 0.7mm 的对称电极, 从而构成“能阱模”振子; 然后将试片焊上引线, 叠片成札, 并联极化, 条件是在硅油中, 在 200°C , 4kV/mm , 保持 10min; 极化后的试片用酒精或甲苯洗净, 烘干, 然后测性能. (1)式配方的超高频特性如表 2 所示. 从表 2 可知, 18 号料的超高频特性是令人满意的. 表中 $\Delta f_3 = f_{a3} - f_{r3}$.

表 2 用 $(Pb_{1/2}Ni_{1/2})MnO_3$ 改性的 $PbTiO_3$ 的超高频特性

烧成温度 ($^\circ\text{C}$)	ϵ		k_t	$f_{r3}(\text{MHz})$	$f_{a3}(\text{MHz})$	$\Delta f_3(\text{MHz})$	$V_{r3}(\text{mV})$	$V_{a3}(\text{mV})$	备注
	极化前	极化后							
1165	195	186	0.48	68.30	68.60	0.30	96.00	5.00	五个样品的平均值

4. 62MHz $PbTiO_3$ 陶瓷滤波器的技术指标 我们曾用按(1)式配方合成的试片, 组装成 62MHz 的 $PbTiO_3$ 陶瓷滤波器. 它是由 7 个振子构成的, 达到的技术指标列于表 3.

表 3 62MHz $PbTiO_3$ 陶瓷滤波器的技术指标

中心频率 f_{r3} (MHz)	3dB 带宽 Δf_{3dB} (MHz)	插入损耗 b_{n0} (dB)	通带波纹 Δb_0 (dB)	矩形比 K_n	阻带衰减		负载阻抗 $R_H(\Omega)$
					f (MHz)	衰 减 (dB)	
62.541	0.335	6.0	0.5	3.4	61.699	31.00	470
					62.855	30.00	

5. 18 号配方的温度-时间老化特性 (1) 18 号配方制作的振子在 $+85^\circ\text{C}$ 下老化 2220h 后的频率稳定度为 -0.0121% ; 在 -55°C 下没有做. (2) 18 号配方制作的振子在室温下长时间老化特性如图 1, 2, 3 所示. 由图 1 可知, 试片的烧成温度为 1165°C 时, 老化 240d, V_{r3} 不下降; 而在 1155°C 下烧成的试片, 老化 240d, V_{r3} 就下降很大, 出现明显的退极化. 由图 2 可知, 退极化振子的 Δf_3 随老化时间增长而变大; 而在 1165°C 下烧成的试片, 则没有这种退极化现象.

图 3 表明 18 号配方在 1165°C 下烧成的试片经长时间(在 25°C 下)老化后的频率稳定度为 $-0.042 \sim -0.128\%$, 而在 1155°C 下烧成的试片为 $-0.185 \sim -1.389\%$. 这说明发生退极化的振子, 其频率稳定性也是很差的.

从图 1, 2, 3 中还可以看出, 在 1165°C 下烧成的试片, 无论是 V_{r3} , Δf_3 还是 f_{r3} 的稳定度, 在 30d 以内的变化都比较激烈, 30d 以后, 变化就都趋于平缓. 因此, 用它做成的振子

应该先老化 30d, 然后再使用。

通常要求滤波器材料的频率稳定度应优于 0.1%。由上述可知, 18 号配方在 1165℃ 烧成的试片, 其频率稳定度基本上能满足这个要求。

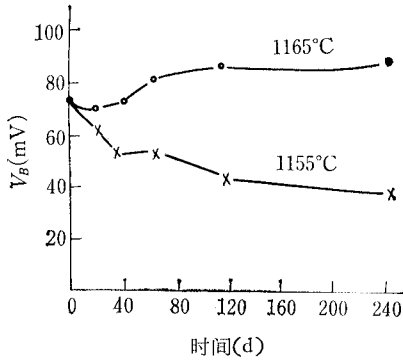


图1 V_{p3} 与老化时间的关系

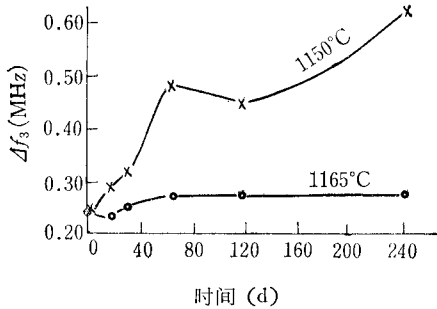


图2 Δf_3 与老化时间的关系

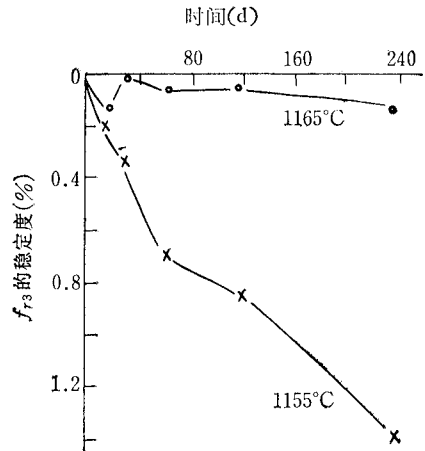


图3 f_3 与老化时间的关系

6. 关于退极化现象的讨论 无论是 PZT 还是 PbTiO_3 陶瓷, 在用它们制作 30MHz 以上的高频振子时, 往往会发生退极化现象, 即极化过的振子, 开始电测时谐振电压 V_r 很高, 但是随着老化时间的增长, 而逐渐下降, 甚至达到不能使用的地步。对于 PZT 陶瓷, 我们曾经发现 30MHz 的基波振子出现退极化现象; 对于 PbTiO_3 陶瓷, 我们又发现在使用三次谐波时出现退极化现象, 但其基波不会退极化。

我们认为, 退极化现象主要是由于试片烧成时成瓷不好造成的。因为 PZT 和 PbTiO_3 陶瓷都是具有一定的物质结构的, 成瓷得好的试片其晶体结构是稳定的, 不容易退极化; 成瓷得不好的试片, 其晶体结构不稳定, 故容易退极化。而对于烧成温度很窄的配方来说, 要做到这一点是不容易的。

克服退极化可采取以下措施:

- (1) 试片尽量在最佳烧成温度下烧成。
- (2) 对于烧成温度范围很窄的配方, 可采用双层坩埚烧成, 因为双层坩埚的热辐射比较均匀; 最好采用温度能精确控制 (误差小于 $\pm 2^\circ\text{C}$) 的烧成炉。
- (3) 可以采用热压烧结。
- (4) 选用烧成温度范围宽的配方。

7. 讨论 (1) 由 18 号配方合成的 PbTiO_3 压电陶瓷, 具有厚度振动耦合系数 K_t 大、机

械品质因素 Q_M 高和频率稳定度好的特点。

(2) 18 号配方虽然具有较为满意的超高频特性,但是作为陶瓷滤波器材料来说,我们仍建议,最好还是利用其基波,做 30MHz 以下的振子,因为在基波下,不发生退极化。

(3) 利用 $PbTiO_3$ 的三次谐波制作超高频滤波器出现退极化现象的问题.这是因为陶瓷是一种多晶混合物,在同一个试片里存在着大量的晶粒.在相同工艺条件下,有的晶粒成瓷得好一些,有的晶粒成瓷得差一些,这是完全可能的.对烧成温度窄的配方来说,这个问题就更为突出.而高频振子一般用的都是能阱模,所用电极面积随频率高低而不同,低频振子的电极面积大,高频振子的电极面积小,频率越高,电极面积越小.因此,在高频下,小面积电极对所面对的成瓷得不好的晶粒的几率要大,从而造成高频下退极化现象一般讲较为严重.更由于陶瓷不同于单晶,它是各向同性的,缺陷和位错都很多,很容易造成高频下电磁波的绕射和折射,从而造成高频下损耗大.另外高频振子还存在由于电极面积小,上下电极难以重合的问题,电极重合得不好也会造成很大的损失,在我们制作的甚高频滤波器中,合格振子的成品率还不到千分之一。

综上所述,利用陶瓷振子的体效应制作超高频器件,在材料制备工艺和器件制备工艺上,要想大批量生产都是不可行的;而实践证明,压电陶瓷的体效应的运用是有限的.国外已早有报道,在超高频条件下,不用压电体的体效应,而改用它的表面效应.所以我们认为用 18 号料制作表面波器件可能更有前途。

参 考 文 献

- [1] 池上清治、上田一朗、永田隆,电子通信学会论文志,55-C(1972),166.
- [2] 孙宣仁, $Pb(Mn,Ti)O_3$ 和 $(Pb,Ba)(Mn,Ti)O_3$ 系统的 PTC 和 NTC 效应,广州通讯研究所内部资料.
- [3] 上田一朗、小林茂、池上清治, *National Tech. Rep.*, 18(1972),422.

A NEW $PbTiO_3$ PIEZOELECTRIC CERAMICS MODIFIED WITH $(Pb_{1/2}Ni_{1/2})MnO_3$

Sun Xuanren, Zhang Fubao, Deng Qiguang
(Guangzhou Communication Institute)

A kind of $PbTiO_3$ piezoelectric ceramics modified with $(Pb_{1/2}Ni_{1/2})MnO_3$ is recommended. It possesses fine VHF performances. Its coupling factor k_t is 0.48; mechanical quality factor Q_M is high; and frequency stability is good.

With the above mentioned material, We have assembled a 62 MHz band-pass filter which consists of seven vibrators. Its stop-band attenuation reaches 30 dB; insertion loss is 6 dB; the ripple ratio of pass band is 0.5 dB; while the rectangular ratio is 3.4.

The depolarization phenomenon appearing in this kind of $PbTiO_3$ ceramics is discussed. It is proposed how to overcome the depolarization phenomenon. And it is thought that this kind of ceramics may be an ideal material for developing $PbTiO_3$ surface wave devices.