

NGHIÊN CỨU VỀ BIÊN PHA HÌNH THÁI CỦA HỆ GỐM ÁP ĐIỆN PZT – PbMnSbN

Thân Trọng Huy^{1,*}, Nguyễn Đình Tùng Luận², Trương Văn Chương³,
Lê Văn Hồng⁴

¹Trường Đại học Phú Xuân, 28 Nguyễn Tri Phương, Huế

²Trường Cao đẳng Công nghiệp Huế, 70 Nguyễn Huệ, Huế

³Trường Đại học Khoa học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế

⁴Viện Khoa học Vật liệu, Viện KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội

*Email: huyt.than@gmail.com

Đến Tòa soạn: 08/08/2012; Chấp nhận đăng 26/10/2012

TÓM TẮT

Gốm áp điện 0,9 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ – 0,1 Pb[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0,7}(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0,3}]O₃ (viết tắt là PZT-PMnSbN) đã được chế tạo bằng phương pháp columbite. Các mẫu gốm thiêu kết ở nhiệt độ 1150 °C đều có cấu trúc perovskite. Cấu trúc của gốm áp điện PZT - PMnSbN thay đổi từ tứ giác sang mặt thoi, đồng thời nhiệt độ chuyển pha giảm khi tăng tỉ lệ thành phần Zr/Ti. Các thông số: hằng số điện môi ϵ , độ tổn hao tg δ , hệ số liên kết điện cơ k_p đều đạt giá trị tối ưu với tỉ lệ Zr/Ti $\approx$ 49/51, tại đó gốm có phân cực dư lớn $P_r = 49,2 \mu\text{C.cm}^{-2}$ và trường điện kháng nhỏ $E_c = 10,28 \text{ kV.cm}^{-1}$. Căn cứ vào sự biến đổi của tính chất, điểm chuyển pha hình thái của hệ gốm được dự đoán nằm tại vị trí ngay phía trên thành phần có $x = 0,49$. Từ đó ta có cơ sở để lựa chọn thành phần phù hợp cho các ứng dụng áp điện.

Từ khóa: PZT, sắt điện, áp điện, chuyển pha, biên pha hình thái.

1. MỞ ĐẦU

Sau khi phát hiện ra hỗn hợp (dung dịch rắn) của titanate chì và zirconate chì, zirconate titanate chì – Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT) được tập trung nghiên cứu từ những năm 1950, là một sắt điện có tính chất điện môi, hỏa điện, áp điện và điện quang tuyệt vời và là một trong những vật liệu sắt điện được sử dụng rộng rãi nhất nhờ khả năng thích ứng đa dạng với hầu hết các ứng dụng.

Vật liệu gốm trên cơ sở PZT thường được chế tạo với thành phần nằm gần biên pha hình thái giữa các pha tứ giác và mặt thoi, vì tại đó vật liệu có những tính chất vượt trội. Mặc dù vậy, khả năng ứng dụng của chúng vẫn còn bị hạn chế, do đó người ta tìm cách cải thiện tính chất của gốm PZT bằng cách pha tạp. Các tài liệu đã công bố đều thông báo đặc tính điện cơ của gốm này ở vùng cận biên pha, tuy nhiên đó không phải là các số liệu mẫu vì tính chất gốm phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố trong chế tạo.

Cho đến nay đã có hàng ngàn công thức vật liệu áp điện được chế tạo trên cơ sở gốm PZT. Các hợp chất 3 thành phần và 4 thành phần [1 - 4] với các thành phần perovskite phức được thêm vào PZT để cải thiện tính chất của vật liệu này, là những vật liệu hoàn toàn mới. Nhờ việc chọn đúng thành phần, chúng có những ưu điểm đáp ứng được đúng các yêu cầu mà ứng dụng đòi hỏi.

Đã có nhiều nghiên cứu khảo sát về vấn đề tồn tại đồng thời hai pha tứ giác và mặt thoi tại vùng biên pha của gốm áp điện trên cơ sở PZT [2 - 7]. Với mỗi hệ gốm mới được tổng hợp, ngoài việc xác định tính chất điện cơ và độ ổn định, ta còn phải tìm cách xác định biên pha của nó để có thể lựa chọn thành phần phù hợp.

Mới đây, Nguyễn Đình Tùng Luận và CS đã nghiên cứu về tính chất sắt điện và sắt điện relaxor của hệ vật liệu gốm áp điện 4 thành phần $0.9\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3 - (0.1-x)\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [10] và tính chất của vật liệu $0.9\text{Pb}(\text{Zr}_{0.49}\text{Ti}_{0.51})\text{O}_3 - 0.03\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - 0.07\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thiêu kết ở nhiệt độ thấp nhờ phụ gia ZnO [11]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu tính chất của hệ vật liệu $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 - \text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.3}]\text{O}_3$ (viết tắt là PZT-PMnSbN) có thành phần cận biên pha với các tỉ lệ Zr/Ti khác nhau. Mục đích của nghiên cứu là khảo sát chi tiết cấu trúc, các tính chất sắt điện và áp điện của vật liệu ở vùng cận biên pha hình thái, sau đó xác định độ rộng của vùng biên pha mà các pha sắt điện tứ giác và mặt thoi đồng thời tồn tại. Các kết quả khảo sát cũng cho phép dự đoán về vị trí của biên pha trên một giản đồ pha đơn giản. Nghiên cứu này là cơ sở để xác định thành phần vật liệu có tính chất sắt điện và sắt điện tối ưu, phù hợp với nhiều ứng dụng áp điện công suất lớn như biến thể áp điện, biến tử phát siêu âm, vv...

2. THỰC NGHIỆM

Mẫu đa tinh thể PZT-PMnSbN được tổng hợp bằng phương pháp columbite từ các ô-xít có độ sạch cao: PbO (99 %), ZrO_2 (99,9 %), TiO_2 (99 %), MnCO_3 (99 %), Sb_2O_3 (99 %) và Nb_2O_5 (99,9 %) với tỉ lệ hợp thức.

Bột oxide được nghiền trong cối với bi nghiền là bi Zircon, cối nghiền bằng teflon, sử dụng máy nghiền hành tinh PM400/2 với tốc độ quay 100 vòng/phút có đảo chiều.

Đầu tiên các hợp chất columbite MnNb_2O_6 và $\text{Sb}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ được tổng hợp từ $\text{MnCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ và $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$, hai hỗn hợp bột này được nghiền riêng rẽ trong 10 giờ, sau đó được ép thành viên rồi nung ở nhiệt độ 1200°C trong 3 giờ. Các columbite thu được sẽ được tán nhỏ trong cối mã não, trộn cùng với các oxide còn lại (PbO , ZrO_2 và TiO_2) theo tỉ lệ hợp thức. 7 wt % PbO được thêm vào để bù lượng chì bay hơi trong các quá trình tiếp theo. Thời gian nghiền hỗn hợp bột là 10 giờ. Quá trình tổng hợp PZT-PMnSbN được thực hiện trong 2 giờ ở nhiệt độ 850°C . Vật liệu PZT-PMnSbN bây giờ được nghiền tiếp trong 20 giờ, sau đó được ép thành mẫu hình đĩa có đường kính 12 mm và độ dày 1,4 mm, thiêu kết trong 3 giờ ở nhiệt độ 1150°C .

Mẫu để xác định tính chất cấu trúc được mài bỏ lớp ngoài có thành phần không đồng nhất do sự bay hơi của chì trong quá trình thiêu kết. Phép phân tích cấu trúc dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X với tia $\text{Cu K}\alpha$, bước đo 0,01 s.

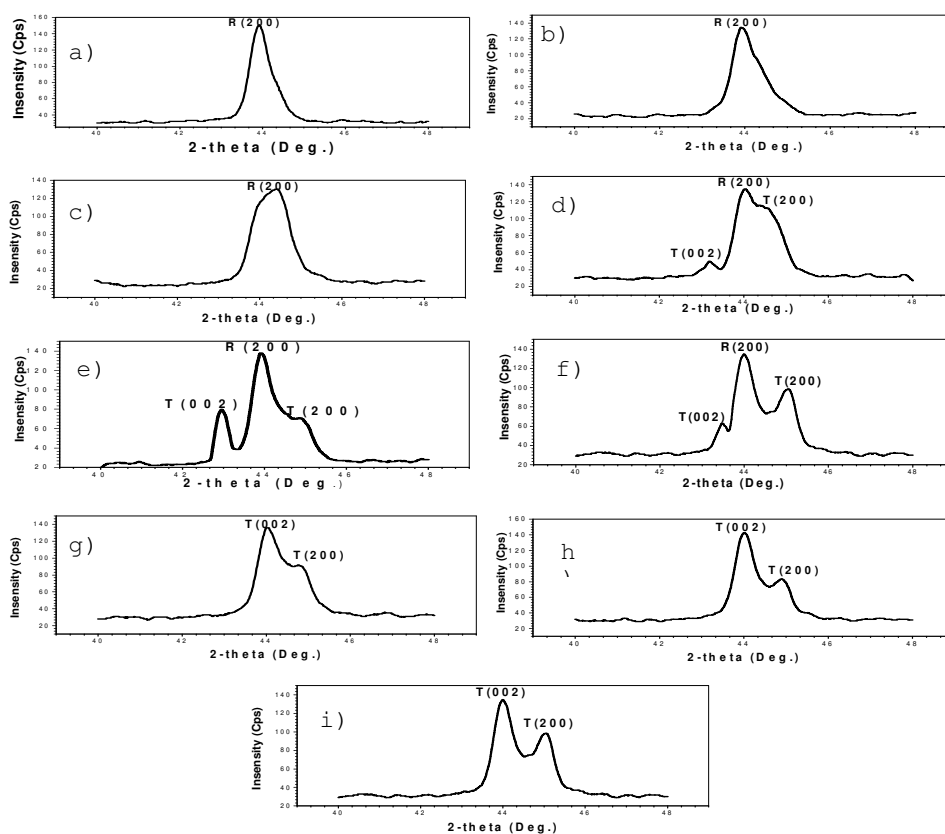
Mẫu để đo tính chất điện được được mài song phẳng đến độ dày 1mm, đánh bóng, rửa sạch trong máy rửa siêu âm rồi phủ điện cực bạc (Ag). Các mẫu để đo tính chất áp điện được phân cực dưới điện trường một chiều cường độ $3\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ trong dầu silicon ở nhiệt độ 125°C trong 20 phút.

Các phép đo tính chất điện môi và áp điện được thực hiện tại Khoa Vật lý Trường Đại học Khoa học Huế. Đường trễ sắt điện được đo trên mạch Sawyer - Tower ở tần số 50Hz. Các tính chất điện môi được đo trên máy đo HIOKI 3532-50 LCR HiTester với hệ thống gia nhiệt có điều khiển kết nối máy tính, tốc độ gia nhiệt là 3 °C/phút, bước đo 0,5 °C. Phổ trở kháng cộng hưởng-phản cộng hưởng áp điện được đo trên máy đo Agilent 4396B; kết quả được sử dụng để tính toán các tính chất áp điện (hệ số liên kết điện cơ k_p , k_t , hệ số áp điện d_{31} , độ phẩm chất cơ Q_m ,...) theo các chuẩn áp điện IRE 179-1961 và IEEE 176-1987.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích cấu trúc

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu PZT-PMnSbN với tỉ lệ Zr/Ti từ 54/46 đến 46/54 được trình bày trên hình 1. Ở đây ta chú trọng phân tích đỉnh [220] trong khoảng góc $2\theta = 43^\circ - 47^\circ$. Đỉnh bội ba cho thấy mẫu có chứa đồng thời cả 2 pha tứ giác và mặt thoi. Khi tỉ lệ Zr/Ti tăng thì lượng pha mặt thoi tăng giống như PZT thuần, trong đó gồm các đỉnh $(002)_T$, $(200)_T$ thuộc pha tứ giác và đỉnh $(200)_R$ thuộc về pha mặt thoi.

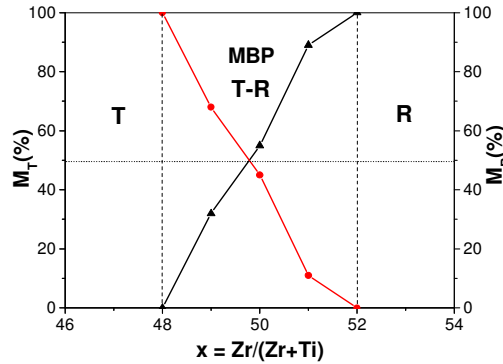


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của gốm với các thành phần theo tỉ lệ Zr/Ti a) 54/46; b) 53/47; c) 52/48; d) 51/49; e) 50/50; f) 49/51; g) 48/52; h) 47/53; i) 46/54.

Kĩ thuật tách đa đỉnh đã được sử dụng để ước lượng tỉ phần tương đối giữa các pha. Tỉ phần pha tương đối có thể tính theo các hệ thức [9]:

$$M_R = \frac{I_{R(200)}}{I_{R(200)} + I_{T(002)} + I_{T(200)}} \quad (1)$$

$$M_T = \frac{I_{T(002)} + I_{T(200)}}{I_{R(200)} + I_{T(002)} + I_{T(200)}} \quad (2)$$

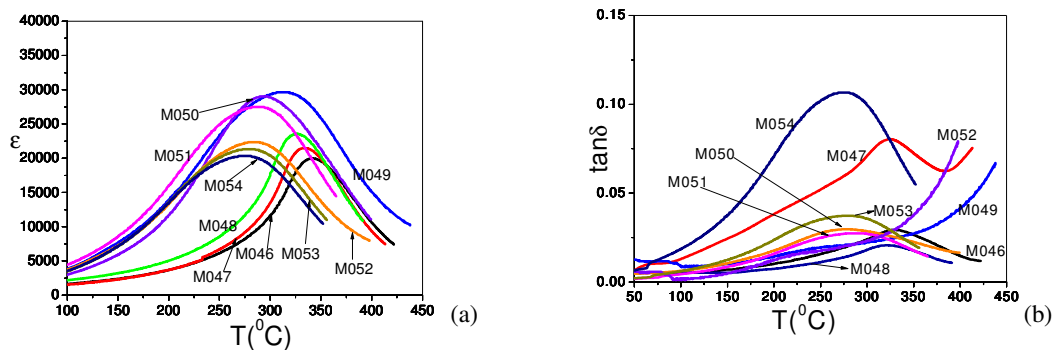


Hình 2. Sự thay đổi của tỉ phần pha tương đối theo tỉ lệ Zr/Ti trong vùng đồng thời tồn tại hai pha.

Khi tỉ lệ Zr/Ti giảm, tỉ phần tương đối của pha tứ giác (hay độ tứ giác) tăng. Kết quả phân tích tỉ phần tương đối trong hệ PZT-PMnSbN cho thấy các pha tứ giác và mặt thoi đồng thời tồn tại trong vùng $0,48 < x < 0,52$ như được biểu thị trên hình 2.

3.2. Các tính chất điện môi và sắt điện

3.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ Zr/Ti đến các tính chất điện môi

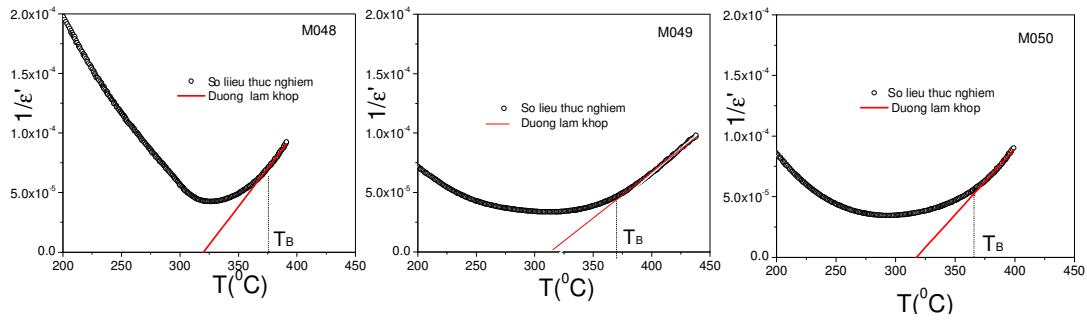


Hình 3. Hằng số điện môi ϵ (a) và tổn hao tgδ (b) của PZT-PMnSbN với các tỉ lệ Zr/Ti khác nhau.

Hình 3 cho ta thấy sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số điện môi (ϵ) và tổn hao điện môi (tgδ) của các mẫu PZT-PMnSbN với các tỉ lệ Zr/Ti khác nhau. Hình dáng của đường $\epsilon(T)$ cho ta phán

đoán ban đầu rằng PZT-PMnSbN là các sắt điện relaxor với đặc trưng chuyển pha nhòe và khi tần số đo tăng lên thì cực đại điện môi dịch chuyển về phía nhiệt độ cao hơn. So sánh giữa các đường cong trên hình 3a, ta thấy khi tỉ lệ Zr/Ti tăng thì độ rộng của đáp ứng điện môi tăng, còn nhiệt độ đạt giá trị đỉnh của hằng số điện môi thì giảm. Đỉnh của đáp ứng điện môi đạt giá trị lớn nhất tại tỉ lệ Zr/Ti = 49/51.

Với một relaxor, phải trên một nhiệt độ nào đó gọi là nhiệt độ Burn T_B thì tính chất của nó bắt đầu tuân theo định luật Curie-Weiss và hệ vật liệu bắt đầu chuyển pha sang thuận điện.



Hình 4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo hằng số điện môi và làm khớp theo định luật Curie-Weiss.

Hình 4 mô tả một vài đường làm khớp của sự phụ thuộc của $1/\epsilon'$ theo nhiệt độ, qua đó ta có thể xác định nhiệt độ T_B của mẫu. Giá trị của T_B đối với các mẫu được trình bày trên bảng 1.

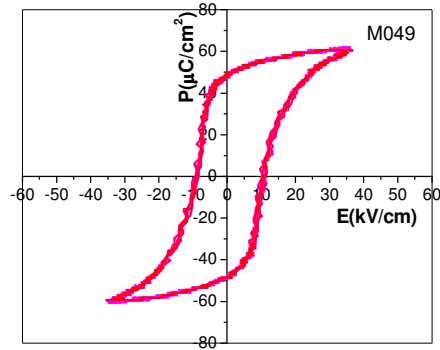
Bảng 1. Các tính chất điện môi và thông số làm khớp của hệ gốm PZT-PMnSbN.

Mẫu	ϵ	tg δ	$\epsilon'_{\max}$	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	T_B ($^{\circ}\text{C}$)	T_C ($^{\circ}\text{C}$)	C ($\times 10^5$ $^{\circ}\text{C}$)
M046	674	0,023	21343	343	390,3	347,4	7,82
M047	699	0,035	21447	337	380,2	342,3	5,56
M048	735	0,041	23050	325	375,8	330,8	7,54
M049	899	0,044	29520	312	370,4	315,5	3,89
M050	887	0,046	29018	298	366,9	304,6	4,77
M051	756	0,022	27609	289	348,3	300,1	6,55
M052	739	0,023	22348	280	342,5	292,4	8,65
M053	692	0,014	21349	271	332,7	281,9	8,96
M054	554	0,013	19875	266	325,3	274,4	7,66

Từ bảng 1, ta có thể thấy khi tỉ lệ Zr/Ti tăng thì các giá trị nhiệt độ đặc trưng (T_m , T_B , T_C) của vật liệu đều giảm.

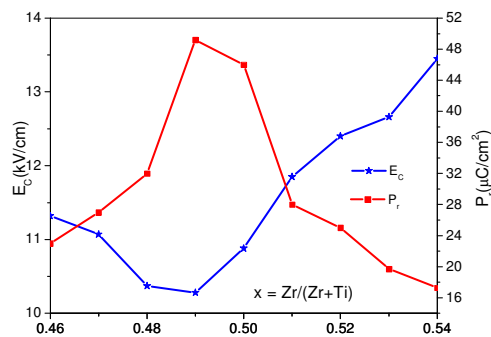
3.2.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ Zr/Ti tới các tính chất sắt điện

Hình 5 là đường trễ P-E của mẫu M049 với tỉ lệ Zr/Ti = 49/51. Tương tự, với tất cả các mẫu, ta đều quan sát thấy đường trễ đạt tới bão hoà đặc trưng cho sắt điện với các giá trị phân cực dư P_r và trường điện kháng E_C được thể hiện trên hình 6 và tổng hợp trên bảng 2.



Hình 5. Đường trễ P - E của mẫu M049.

Phân cực dư P_r đạt cực đại bằng $49,2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ trong khi trường điện kháng E_C có giá trị cực tiểu bằng $10,28 \text{ kV}/\text{cm}$ tại Zr/Ti = 49/51.



Hình 6. Sự thay đổi của P_r và E_C của hệ mẫu theo tỉ lệ Zr/Ti.

Bảng 2. Kết quả tính P_r và E_C .

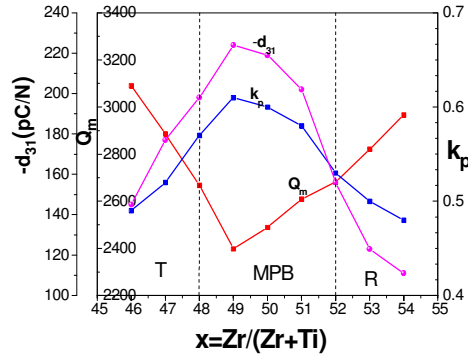
Mẫu	$E_C(\text{kV}/\text{cm})$	$P_r(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$
M046	11,32	23,0
M047	11,07	27,0
M048	10,37	32,0
M049	10,28	49,2
M050	10,88	46,0
M051	11,85	28,0
M052	12,40	25,0
M053	12,66	19,7
M054	13,45	17,3

3.3. Các tính chất áp điện

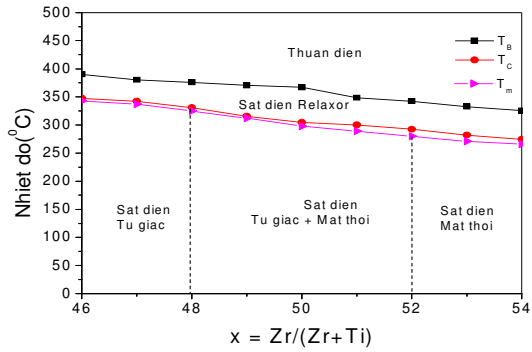
3.3.1. Các tính chất áp điện

Hình 7 thể hiện sự biến đổi của các tính chất áp điện quan trọng theo tỉ lệ Zr/Ti. Trong vùng biên pha hình thái của PZT, vật liệu PZT-PMnSbN có hệ số áp điện mạnh và hệ số liên kết điện cơ lớn. Mẫu ở tỉ lệ Zr/Ti = 49/51 có các hệ số áp điện đạt giá trị lớn nhất là $d_{31} = -236 \text{ pC} \cdot \text{N}^{-1}$ $k_p = 0,61$ nhưng khi đó độ phẩm chất cơ lại giảm xuống giá trị cực tiểu, $Q_m = 2400$.

Sự cạnh tranh về pha trong vùng biên pha đã đem lại những tính chất áp điện tốt cho những thành phần cận biên pha, ngay tại biên pha thì các tính chất đều đạt giá trị cực đại. Từ kết quả thực nghiệm, một giản đồ pha đơn giản trong vùng biên pha hình thái đã được xây dựng và giới thiệu trên hình 8.



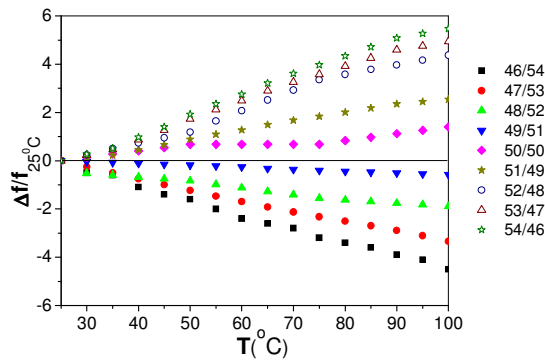
Hình 7. Các tính chất áp điện của hệ PZT-PMnSbN với các tỉ lệ Zr/Ti khác nhau.



Hình 8. Giản đồ pha đơn giản của hệ PZT-PMnSbN trong vùng biên pha hình thái.

3.3.2. Đánh giá về độ ổn định nhiệt độ

Hình 9 cho thấy sự thay đổi của tần số cộng hưởng theo nhiệt độ. Sự thay đổi của tần số cộng hưởng biến đổi từ giá trị âm sang giá trị dương khi tỉ lệ Zr/Ti tăng và đạt giá trị tuyệt đối nhỏ nhất với $x = 0,49$. Xu hướng chung của các gốm áp điện là khi nhiệt độ vật liệu tăng lên, tần số cộng hưởng giảm đi do hệ số suất đàn hồi tăng. Tuy nhiên hệ số suất đàn hồi sẽ đạt cực đại tại nhiệt độ chuyển pha sau đó thì giảm đi khi nhiệt độ tăng tiếp. Do đó sự phụ thuộc nhiệt độ của tần số cộng hưởng chỉ ra các tính chất phức tạp của vật liệu tại vùng biên pha hình thái. Ngay tại biên pha thì hệ số nhiệt độ của tần số cộng hưởng bằng không [5].



Hình 9. Sự phụ thuộc nhiệt độ của tần số cộng hưởng theo các tỉ lệ Zr/Ti.

Biểu đồ hình 9 giúp ta khẳng định biên pha hình thái nằm ở ngay phía trên và rất gần thành phần ứng với $x = 0,49$.

4. KẾT LUẬN

Gốm áp điện $0,9\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 - 0,1\text{Pb}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,7}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0,3}]\text{O}_3$ (PZT-PMnSbN) đã được chế tạo bằng phương pháp columbite có chất lượng tốt. Cấu trúc và tính chất điện môi của hệ gốm này phụ thuộc rõ vào tỉ lệ Zr/Ti. Các thông số Q_m , ϵ , $\text{tg}\delta$, k_p và d_{31} đều đạt giá trị cực đại với thành phần có tỉ lệ Zr/Ti = 49/51 trong vùng biên pha. Tại đó phân cực dư $P_r = 49,2 \mu\text{C.cm}^{-2}$ và trường điện kháng $E_C = 10,28 \text{ kV.cm}^{-1}$. Nhiệt độ Curie T_C của hệ gốm tuy thấp hơn so với PZT không pha tạp, nhưng không thấp hơn 250°C . Kết quả phân tích cho phép dự đoán rằng biên pha hình thái của hệ ứng với thành phần $x = 0,49$ (hay Zr/Ti = 49/51). Nhờ đó ta có cơ sở lựa chọn thành phần hóa học thích hợp để chế tạo gốm phù hợp với các linh kiện áp điện công suất lớn.

Lời cảm ơn. Trân trọng cảm ơn: PTN Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế, PTN Từ và Siêu dẫn, Viện Khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hỗ trợ thiết bị nghiên cứu để chúng tôi thực hiện công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chen H., Long J., Meng Z. - Effect of Zr/Ti ratio on the properties of PMMN/PZT ceramics near the morphotropic phase boundary, *Materials Science and Engineering B99* (2003) 433-436.
2. Kakegawa K., Mohdri J. Takahashi K., Yamamura H., Shirasaki S. - A compositional fluctuation and properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, *Solid State Commun.* **24** (1977) 679-772.
3. Ari-Gur P., Benguigui L. - X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition, *Solid State Commun* **15** (6) (1974) 1077-1079.
4. Cao W., Cross L.E. - The Ratio of Rhombohedral and Tetragonal Phases on the Morphotropic Phase Boundary in Lead Zirconate Titanate, *Jpn. Appl. Phys.* **31** (5A) (1992) 1399-1402.
5. Heywang W., Lubitz K., Wersing W. - Piezoelectricity, Evolution and Future of a Technology, Springer Berlin, 2008.
6. Boutarfaia A. - Investigations of co-existence region in lead zirconate-titanate solid solutions: X-ray diffraction studies, *Ceram. Inter.*, **26** (6) (2000) 583-587.
7. Mishra S. K., Singh A. P., Pandey D. - Thermodynamic nature of phase transitions in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics near the morphotropic phase boundary, *Phil. Mag. B* **76** (2) (1997) 213-226.
8. Hammer W., Hoffmann M. J. (1998) - Detailed X-ray Diffraction Analyses and Correlation of Microstructural and Electromechanical Properties of La-doped PZT Ceramics, *J. Electroceramics* **2** (2) (1997) pp 75-84.
9. Nguyễn Đình Tùng Luận, Trương Văn Chương, Dang Anh Tuan, Phan Thanh Hà, Doan Nam Huu - Dielectrical Properties Of Relaxor Ferroelectric PZT-PMnN-PSbN Ceramics, *Journal of Science and Technology* **50** (1B) (2012) 411-417.
10. Nguyễn Đình Tùng Luận, Trương Văn Chương, Dang Anh Tuan, Phan Thanh Hà, Doan Nam Huu - Effect of Annealing Treatments on Microstructure And Piezoelectric Properties of ZnO-Doped $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Low Temperature Sintered Ceramics, *Journal of Science and Technology* **50** (1B) (2012) 418-424.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY OF PZT – PbMnSbN PIEZOELECTRIC CERAMICS

Than Trong Huy^{1,*}, Nguyen Dinh Tung Luan², Truong Van Chuong³, Le Van Hong⁴

¹*Phu Xuan University, Hue City*

²*Hue Industrial College, Hue City*

³*College of Sciences, Hue University, Hue City*

⁴*Institute of Materials Science, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi*

*Email: *huyt.than@gmail.com*

0.9 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃-0.1Pb[(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.7}(Sb_{1/2}Nb_{1/2})_{0.3}]O₃ piezoelectric ceramics (abbreviated as PZT-PMnSbN) with 10 % wt excess PbO were prepared by columbite method. All the ceramic samples sintered at 1150 °C exhibit a pure perovskite structure. The structures of the PZT-PMnSbN piezoelectric ceramics changed from tetragonal to rhombohedral with increasing the Zr/Ti ratios. The Q_m, ε, tanδ, k_p reached to the optimal values at Zr/Ti ratio of 49/51, then the system has high remanent polarization of 49.2 μC.cm⁻² and low coercive field of 10.28 kV.cm⁻¹. Furthermore, in the system, the transition temperatures decreased with increasing the Zr/Ti ratios. The piezoelectric ceramic with a Zr/Ti ratio of 49/51 may be suitable for piezoelectric transformer applications and other high power devices.

Keywords: PZT, ferroelectricity, piezoelectricity, phase transition, MPB.