

文章编号: 1000-324X(2004)05-1195-04

## 高性能铌镁酸铅 - 钛酸铅定向压电陶瓷的研究

王评初<sup>1</sup>, 孙士文<sup>1,2</sup>, 潘晓明<sup>1</sup>, 朱丽慧<sup>2</sup>,

李东林<sup>1</sup>, 温保松<sup>1</sup>, 黄清伟<sup>1</sup>, 殷之文<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 上海大学材料学院, 上海 200072)

**摘要:** 用定向凝固技术制备了择优方向为 [112] 的  $0.70\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.30\text{PbTiO}_3$  高性能定向压电陶瓷. 该陶瓷 [112] 方向的取向度约为 35%, 准静态压电常数  $d_{33}$  约为 1500~1600 pC/N, 耦合系数  $k_t \sim 0.51$ ,  $k_{33} \sim 0.82$ , 22kV/cm 时的场致应变约为 0.23%.

**关键词:** 定向陶瓷; PMN-PT; 介电和压电性能

**中图分类号:** O 738 **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来, 高性能弛豫铁电单晶  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PMN- $x$ PT) 和  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (PZN- $x$ PT) 引起了铁电电压领域的极大兴趣<sup>[1,2]</sup>, 曾被看成是自 PZT 陶瓷问世 50 年来的一个突破, 受到应用领域的广泛关注<sup>[3,4]</sup>. 组分靠近准同型相界 PMN(或 PZN) 一侧、方向为 [001] 的弛豫铁电单晶具有最优异的性能. 单晶的研究进展进而又刺激了人们对定向压电陶瓷的研究, 特别是在目前 PMN-PT 和 PZN-PT 等多组分单晶在制备方面遇到均匀性、重复性及机械加工性能等困难时, 定向压电陶瓷的研究更加引人注目. Sabolsky E. M. 等<sup>[5]</sup> 利用模板晶粒生长技术 (TGG) 已成功地得到了  $d_{33}$  达 1200~1400 pC/N 的 PMN-0.32PT 定向压电陶瓷, 其 [001] 方向的取向度达到了 90%. 但这一方法需要用难以制备的小单晶作模板, 这将成为制约其广泛应用的主要因素.

我们曾率先用定向凝固技术制备了择优方向为 [111]、晶粒为柱状的 PMN-0.35PT 定向陶瓷<sup>[6]</sup>, 最近又制备了择优方向为 [011], [001] 的定向陶瓷<sup>[7]</sup>. 本文报道用定向凝固方法制备的择优方向为 [112] 的 PMN-0.30PT 高性能定向压电陶瓷, 发现其  $d_{33}$  达 PZT 陶瓷的 2 倍, 纵向伸缩振动耦合系数  $k_{33}$  也较 PZT 陶瓷显著提高, 达 0.82. 表明 [112] 方向是一个值得进一步研究的取向, 定向凝固技术可望成为制备高性能 PMN-PT 定向压电陶瓷的有前景的技术.

### 2 实验

用纯度高于 99.0% 的  $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{TiO}_2$  为原料, 首先合成  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , 再加入

收稿日期: 2003-09-28, 收到修改稿日期: 2003-11-12

基金项目: 国家自然科学基金 (50072040)

作者简介: 王评初 (1942-), 男, 研究员. E-mail: pcwang@sic.ac.cn

PbO 和 TiO<sub>2</sub>, 经球磨, 烘干后以 98MPa 的压力压制成  $\phi 10\text{mm}$  的圆片, 装入铂坩埚, 竖直放入定向凝固炉中. 以 70°C/h 的速度升温至约 1380°C, 保温 2h, 使原料充分熔化, 然后以 0.8mm/h 的速度使坩埚下降, 样品最后经 900°C, 50h 热处理.

圆片状样品沿垂直于坩埚下降方向切下, 尺寸为  $\phi 12\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ , 棒状样品长度方向平行于坩埚下降方向, 尺寸为  $6\text{mm} \times 2\text{mm} \times 2\text{mm}$ . 片状样品的二个主表面和棒状样品的二个端面烧制银电极. 样品在室温下以 10kV/cm 的电场极化.

片状样品的  $d_{33}$  用 ZJ-3A 型准静态  $d_{33}$  仪测量, 机电耦合系数  $k_t$  和  $k_{33}$  分别用片状样品和棒状样品的串联谐振频率和并联谐振频率计算. 串、并联谐振频率以及介电性能用由计算机控制的 HP4192A 低频阻抗分析仪测出. 强场电致应变用 DGS-6C 型数显式电感测微仪测得.

样品的择优取向度根据片状样品的 XRD 数据用 Lotgering 公式<sup>[8]</sup> 计算:

$$f = (P - P_0)/(1 - P_0) \quad (1)$$

其中

$$P = \sum I_{(abc)} / \sum I_{(hkl)} \quad (2)$$

$$P_0 = \sum I_{0(abc)} / \sum I_{0(hkl)} \quad (3)$$

式中,  $f$  为定向陶瓷择优取向度,  $I$  和  $I_0$  分别为定向陶瓷和粉末的衍射强度.  $(abc)$  为择优取向晶面,  $(hkl)$  为测量范围内所有出现的晶面.

### 3 实验结果与讨论

片状样品的 XRD 结果如图 1 所示. 由图 1 可看出, 晶粒生长方向主要为 [112], 其次为 [011], 此外还有少量 (001)、(111)、(003) 面的衍射. 按照 Lotgering 计算方法, 所得陶瓷沿 [112] 方向的取向度约为 35%.

片状样品的介电温度关系如图 2 所示. 由图 2 可知, 样品的铁电-顺电相变属弥散相变. 不仅  $\epsilon \sim T$  峰较弥散, 而且  $\epsilon$  峰与  $\tan\delta$  峰的温度不重合. 介电常数  $\epsilon$  最大值温度  $T_m$  约为 138°C.  $T > T_m$  时  $\epsilon \sim T$  关系不遵守居里外斯定律, 指数  $\gamma \approx 1.82$ . 室温下的介电、压电性能列于表 1.

表 1 PMN-0.30PT 定向陶瓷、PZT-5H 与 PMN-0.33PT 单晶的介电、压电性能

Table 1 Dielectric and piezoelectric properties of the grain-oriented PMN-0.3PT ceramics, PZT-5H ceramics and PMN-0.33PT single crystals

Samples	$\epsilon$	$\tan\delta/\%$	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$k_t$	$k_{33}$
PMNT-0.30PT grain-oriented ceramics	4800	0.50	1500~1600	0.51	0.82
PZT-5H <sup>[9]</sup> ceramics	3400	2	593	0.505	0.75
PMN-0.33PT <sup>[10]</sup> single crystals	~5000	<1	~2000	0.60~0.62	0.90~0.94

作为比较, 表 1 中还列出了 PZT-5H 压电陶瓷和 PMN-0.33PT 单晶的有关参数. 由表中数据可以看出, 本文所报道的定向陶瓷与目前广泛应用的 PZT 陶瓷相比, 其压电常数要大得多, 纵向伸缩耦合系数也有明显的增加, 主要性能介于 PZT 陶瓷和 PMN-PT 压电单晶之

间.

场致应变特性如图 3 所示. 可以看出在 22kV/cm 的场强下, 应变可达 0.23%, 这一数据明显优于 PZT 压电陶瓷, 而且在场强较低时具有较好的线性, 在 5kV/cm 以下的压电常数约为 1900pC/N.

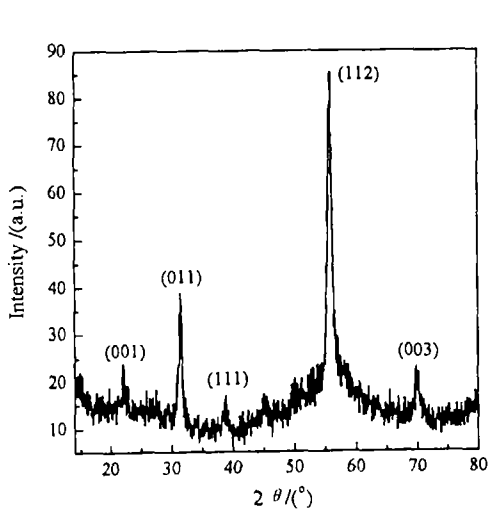


图 1 PMN-0.3PT 定向陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern for the grain-oriented PMN-0.3PT ceramics

在弛豫铁电单晶的研究中, 人们早就发现<sup>[11]</sup>晶体沿 [001] 方向的压电性能优于 [111]、[011] 等方向, 后来又发现某些组分的 [011] 方向压电性能也很好<sup>[12]</sup>. 此处的定向陶瓷除少量晶粒沿 [011] 和 [001] 方向以外, 主要是沿 [112] 方向. 本工作中的定向陶瓷压电性能相当优越, 说明 [112] 方向的性能也很值得重视. 沿 [112] 方向极化易于使材料处于单斜相, 而单斜相的存在正是使 PZT 和弛豫铁电体具有高的压电性能的原因<sup>[13]</sup>. 本工作可能意味着高性能弛豫铁电单晶可能会沿 [112] 方向制备出来, 从而克服目前单晶生长中所遇到的一个困难: 沿 [001] 方向不易生长出大的单晶体, 从沿 [111] 方向生长的单晶上切出的 [001] 切片因分凝影响较大而使成分不容易均匀.

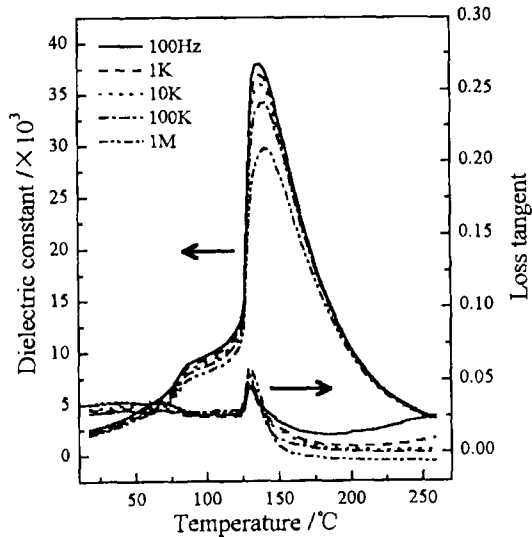


图 2 不同频率下 PMN-0.3PT 定向陶瓷介电常数和介电损耗与温度的关系

Fig. 2 Temperature and frequency dependence of dielectric constant and dielectric loss (measured upon heating) for unpoled grain-oriented PMN-0.3PT ceramics

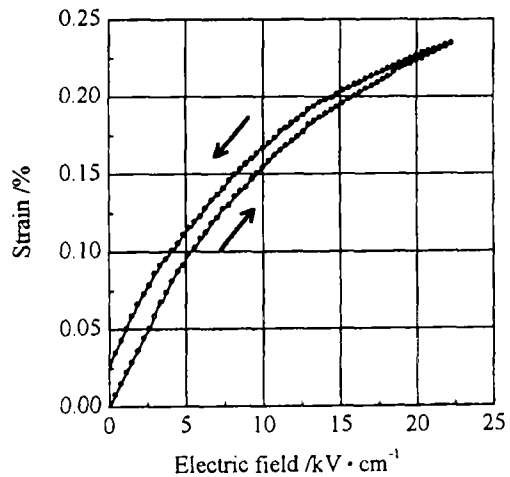


图 3 PMNT-0.30PT 定向陶瓷 (<112> 方向) 的应变 - 电场特征

Fig. 3 Strain vs  $E$ -field behaviour for <112> oriented PMNT-0.30PT ceramics

## 4 结论

用定向凝固工艺可制备出择优方向为 [112] 的高性能 PMN-PT 定向压电陶瓷, 它的压电常数远大于 PZT 陶瓷, 达到 1500pC/N 以上, 耦合系数  $k_t$  为 0.51,  $k_{33}$  达 0.82, 22kV/cm 时的场致应变达到 0.23%.

## 参考文献

- [1] Service R E. *Science*, 1997, **275** (8): 1878.
- [2] Fu Huaxing, Cohen R E. *Nature*, 2000, **403**: 281-283.
- [3] Park S-E, Shrout T R. *Mater. Res. Innov.*, 1997, (1): 20.
- [4] Okley C G, Zipparo M J. *2000 IEEE Ultrasonics Symp., Proceedings (IEEE, Piscataway, NJ)*, 2000. 1157-1167.
- [5] Sabolsky E M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78** (17): 2551-2553.
- [6] Li Donglin, et al. *The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4)*, 2001. 1735-1737.
- [7] 孙士文, 等 (SUN Shi-Wen, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (3): 541-545.
- [8] Lotgering F K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, **9** (2): 113-123.
- [9] 中国人民解放军武字 262 部队. 压电原理及应用. 1971. 39-42.
- [10] Wang Pingchu, et al. *Proceedings of the 2000 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 2000, **2**: 537-540.
- [11] Kuwata J, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**: 1298.
- [12] Yu Lu, Jeong D-Y, Cheng Z-Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 3109-3111.
- [13] Guo R, Cross L E, Park S-E, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**: 5423.

## High Performance Grain-oriented 0.7Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.3PbTiO<sub>3</sub> Piezoelectric Ceramics

WANG Ping-Chu<sup>1</sup>, SUN Shi-Wen<sup>1,2</sup>, PAN Xiao-Ming<sup>1</sup>, ZHU Li-Hui<sup>2</sup>,  
LI Dong-Lin<sup>1</sup>, WEN Bao-Song<sup>1</sup>, HUANG Qing-Wei<sup>1</sup>, YIN Zhi-Wen<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** High performance grain-oriented 0.7Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.3PbTiO<sub>3</sub> ceramics were prepared by the directional solidification method, of which the preferential orientation is [112], and the orientation degree is about 35%, the quasistatic  $d_{33}$  is about 1500~1600pC/N, coupling factors  $k_t$  is 0.51 and  $k_{33}$  is 0.82, and the strain is 0.23% under 22kV/cm electric field.

**Key words** grain-oriented ceramics; Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>; dielectric; piezoelectric