

文章编号: CN31-1363(2000)01-0109-05

铌镁酸铅 - 钛酸铅陶瓷介电与压电性能的研究

陈辛尘, 王评初, 潘晓明, 瞿翠凤, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 用两步合成法制备了 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 原料, 并制成了纯钙钛矿结构压电陶瓷. 研究了三方 - 四方相界附近组份 ($x=0.25\sim 0.40$) 及工艺与性能的关系. 结果表明, 在 $x=0.32\sim 0.35$ 间材料具有较大的介电常数, 压电常数, 耦合系数以及较低的品质因数. 材料以 1200°C 附近保温 150min 为佳. 材料性能表明, 有希望成为新型压电陶瓷.

关键词: 铌镁酸铅; $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$; 压电性

中图分类号: O 738 文献标识码: A

1 引言

$(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMNT) ($x \approx 10\text{mol}\%$) 陶瓷作为优异的电致伸缩材料和电容器材料早已为人们所熟知. 后来发现, 当 PT 增加时, 该系统还是一种极好的压电材料. 1990 年 Shroud 等^[1] 人发现当 x 接近 0.35 时, PMNT 单晶具有极高的压电常数和耦合系数. 这是压电材料领域中的突破之一, 引起人们广泛的兴趣. 但由于单晶生长技术的困难, 在大尺寸、掺杂改性以及价格方面存在一定局限. 因而该系统的陶瓷也引起了人们的兴趣. 例如 Kelly 等^[2] 较系统地研究了 PT 含量对介电性质及部分压电性质的影响.

压电材料具有较多的性能参数. 实践证明组份对不同性能有着不尽相同的作用, 因而有必要进一步研究组份对压电性能的影响. 性能不仅受组份影响, 而且与工艺关系也很密切. 本工作的目的是研究相界附近组份及工艺对 PMNT 陶瓷介电、压电性能的影响, 进一步给出对不同性能优化的规律. 由于在三方 - 四方相界附近材料具有较好的性能, 因而本工作的材料组成将集中于相界附近.

2 实验

本工作采用试剂级氧化物 MgO 、 Nb_2O_5 、 Pb_3O_4 及 TiO_2 作原料. 为防止烧氯石相的出现, 采用前驱合成 MgNb_2O_6 , 继而与 Pb_3O_4 和 TiO_2 球磨混合, $650\sim 850^\circ\text{C}$ 空气中合成 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$, 再经粉碎过 80 目筛后冷压成直径 20mm 的圆片, 在 $1150\sim 1250^\circ\text{C}$ 空气中用不同保温时间烧成, 线收缩率在 $11\%\sim 13\%$ 之间. 经 X 射线衍射分析, 未发现烧氯石相的存在.

烧成后的圆片切割并磨成 $12\text{mm}\times 3\text{mm}\times 1\text{mm}$ 和 $5\text{mm}\times 2\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的二种试条, 作为性能测试的试样. 除 d_{33} 采用静态法测量外, 其余性能如: $-d_{31}$ 、 K_{31} 、 K_{33} 介电常数 ϵ_{33} 、

收稿日期: 1999-03-18, 收到修改稿日期: 1999-06-08

作者简介: 陈辛尘, 男, 1936 年生, 副研究员

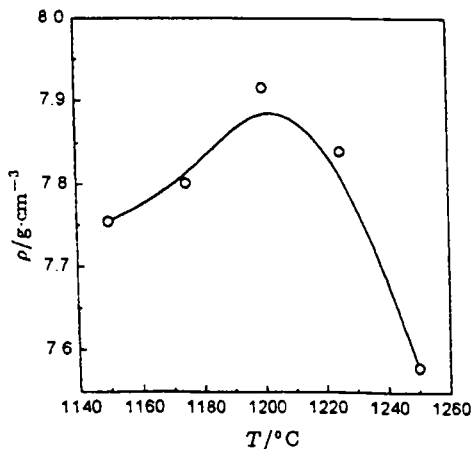


图 1 烧成温度 T 对 PMNT($x=0.35$) 体积密度 ρ 的影响

Fig. 1 Influence of sintering temperature T on sample density ρ of PMNT ($x=0.35$) ceramics. Soaking time is 90min

居里点 T_c 、品质因子 Q_m 、杨氏模量以及弹性柔顺常数等均用动态谐振法测得, 动态谐振测量在惠普 (HP)4192A 阻抗分析仪上进行, 矫顽场强 E_c , 用 Sawyer-Tower 方法由电滞回线测得.

3 实验结果和讨论

3.1 烧成温度的影响

图 1 指出烧成温度对 PMNT($x=0.35$) 陶瓷体积密度的影响. 1200°C、90min 时体积密度为 $7.92\text{g}/\text{cm}^3$. 1200°C 以上烧结的样品体积密度激烈下降, 可能是由于铅的大量挥发而导致的. 与此同时压电常数 d_{33} 、 $-d_{31}$ 以及耦合系数 K_{33} 、 K_{31} 也随之降低, 如图 2 所示. 在 1200°C 以下温度烧成的试样, 尚不够致密, 压电常数和耦合系数也较低.

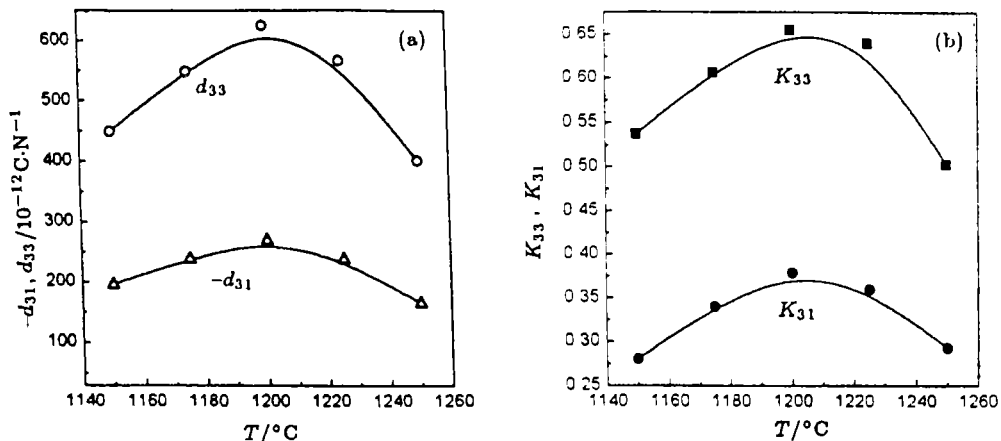


图 2 烧成温度 T 对 (a) PMNT($x=0.35$) 压电常数 d_{33} 、 $-d_{31}$ 和 (b) 耦合系数 K_{33} 、 K_{31} 的影响

Fig. 2 Influence of temperature on (a) piezoelectric constants d_{33} 、 d_{31} and (b) coupling factors K_{33} 、 K_{31} of PMNT($x=0.35$)

Soaking time: 90min

3.2 组成对性能的影响

图 3 示出了矫顽场强 E_c 随组份的变化, 随着 PbTiO_3 含量的增加, 矫顽场强增加. 特别是, 当 $x > 0.32$ 时, E_c 几乎随 x 线性增长. 这可能与 T_c 提高, 更接近钛酸铅的性质以及畴结构的变化等因素有关.

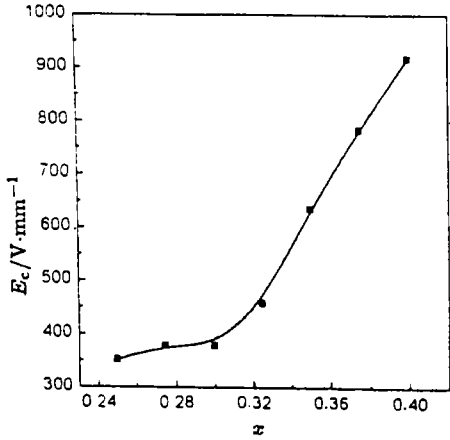


图 3 矫顽场强 E_c 与 PbTiO_3 含量 x 的关系
Fig. 3 Relationship between coercive field E_c and PT content x

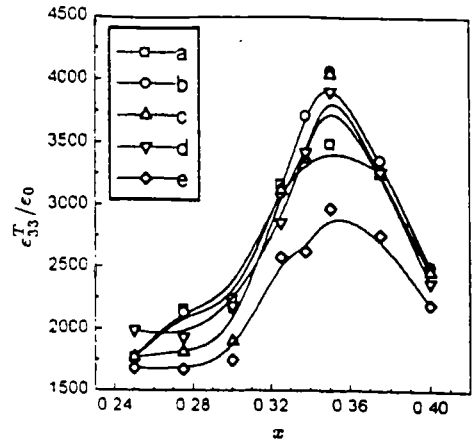


图 4 不同烧成条件下相对介电常数 ϵ_{33} 与 x 的关系

Fig. 4 Influence of PT content x on dielectric constant ϵ of PMNT ceramics sintered at different conditions

a: 1200°C/90min; b: 1200°C/120min;
c: 1200°C/150min; d: 1225°C/90min;
e: 1250°C/90min

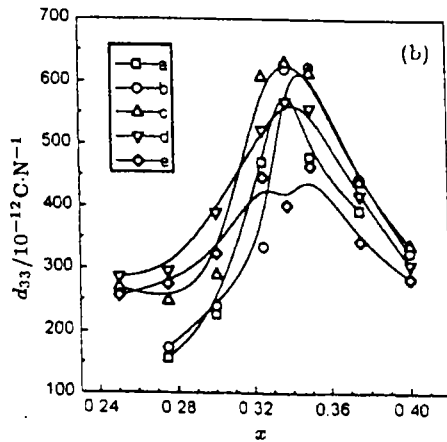
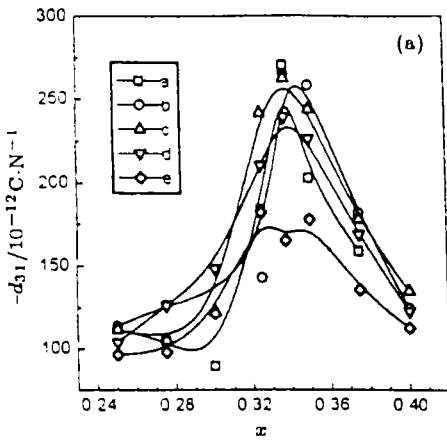


图 5 不同烧成条件下, (a) d_{31} 与 x 的关系, (b) d_{33} 与 x 的关系

Fig. 5 Influence of PT content x on piezoelectric constants (a) d_{31} and (b) d_{33} of PMNT ceramics

a: 1200°C/90min, b: 1200°C/120min, c: 1200°C/150min, d: 1225°C/90min, e: 1250°C/90min

图 4 给出不同烧成条件下 PMNT 的相对介电常数 ϵ_{33} 与 x 的关系, $x=0.35$ 处存在峰值。然而, 图 5 和 6 分别指出, 不同烧成条件下, 压电常数和耦合系数 $-d_{31}$ 、 d_{33} 、 K_{31} 和 K_{33} 的峰值位置在 $x = 0.32 \sim 0.35$ 之间。较低的烧成温度(如 1200°C), 或较短的保温时间

(如 90min)，峰值处于 $x=0.35$ ；随着烧成温度的提高，或保温时间的延长，峰值朝 $x=0.32$ 处移动。同时峰值降低。最佳性能出现在 1200°C 、150min 烧成， $x=0.33$ 。

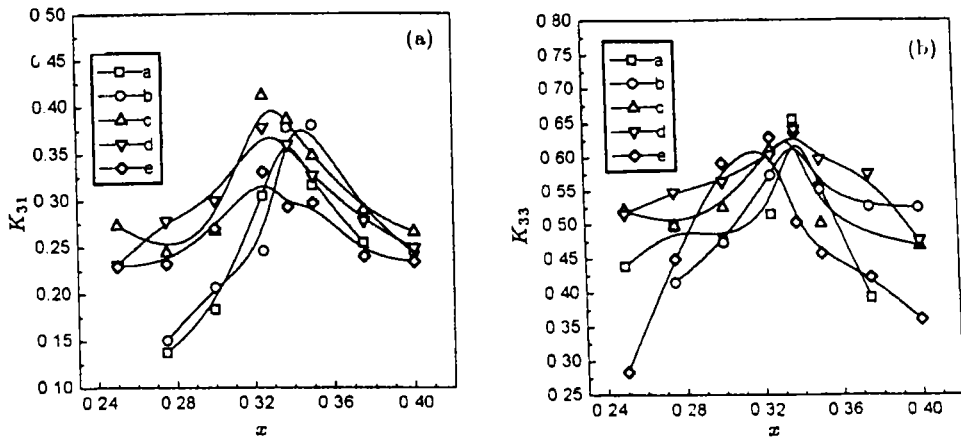


图 6 不同烧成条件下，(a) K_{31} 与 x (b) K_{33} 与 x 的关系

Fig. 6 Influence of PT content x on coupling factors (a) K_{31} and (b) K_{33} of PMNT ceramics
a: $1200^{\circ}\text{C}/90\text{min}$, b: $1200^{\circ}\text{C}/120\text{min}$, c: $1200^{\circ}\text{C}/150\text{min}$, d: $1225^{\circ}\text{C}/90\text{min}$, e: $1250^{\circ}\text{C}/90\text{min}$

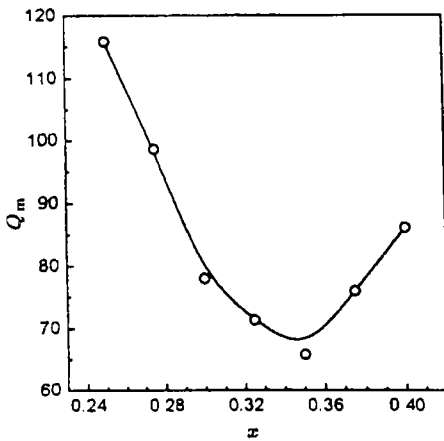


图 7 PMNT 横向长度伸缩振动的机械品质因子 Q_m 随 PT 含量 x 的变化

Fig. 7 Variation of mechanical figures of merit Q_m of transverse stretching mode of PMNT ceramics with PT content x

横向长度伸缩振动模式的机械品质因数 Q_m 随组份的变化如图 7 所示。图 7 示出，在 $x \approx 0.35$ 处 Q_m 存在极小值。

3.3 铁电 - 顺电相变

图 8 指出： $x = 0.25 \sim 0.40$ ，铁电 - 顺电相变温度 T_c 与 x 成线性关系。 $x = 0.35$ 时， $T_c = 173.6^{\circ}\text{C}$ 。

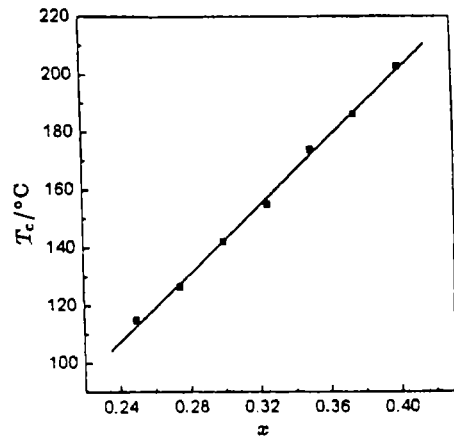


图 8 PMN-PT 陶瓷的居里温度 T_c 与 PT 含量 x 的关系

Fig. 8 Relation between Curie temperature T_c of PMN-PT single crystals and PT content x

3.4 三方-四方相变

Choi 等^[3]的相图估计三方-四方相界位于 $x \cong 0.34$ 附近, 但不够肯定. 这可能是由于该相界对组份敏感. 由于在相界附近, 组份的波动(如 Mg, Nb, Ti 分布的不均匀性), 出现一定的混合相区是可以理解的. 因而这里所谓的相界实际只能是围绕该组份的某一组份范围. 但由于该范围难以准确测定, 因而用某一组份来代表相界仍是有意义的. 根据本实验的结果, 似乎该相界更接近 $x=0.35$. 这主要是根据 $\epsilon \sim x$ 的关系在 $x \cong 0.35$ 处出现峰值. 虽然介电常数与气孔等显微结构之间也有一定关系, 但由于晶粒对相对介电常数的贡献最大, 因而与其他参数相比, 介电常数更能反应材料的体性质. PZT 的压电常数、耦合系数等性质也在相界附近出现峰值, 它们也应作为判断相界的依据. 在本工作中, 它们的峰值出现在略低于 $x=0.35$ 的组份处, 但由于这些性质对结构有一定的依赖性, 因而与工艺有一定关系, 不能充分反应相的性质.

4 结论

$(1-x)$ PMN- x PT $x=0.25\sim 0.40$ 间其铁电-顺电相变温度 T_c 随 x 呈线性关系. 而三方-四方相界在 $x=0.35$ 附近, 在该组份附近介电常数、压电常数和耦合系数出现峰值. 但是, 压电常数和耦合系数随工艺条件的变化, 峰值朝略低于 $x=0.35$ 方向移动. 而介电常数的峰值位置不因工艺条件的变化而变化.

初步研究结果表明, PMNT 陶瓷的压电性能与软性 PZT 陶瓷相当, 而具有略高的耦合系数 K_{31} 和介电常数 ϵ_{33} 且制备工艺较简单, 有望成为压电领域中的一种新材料.

参考文献:

- [1] Shrout T R, et al. *Ferroelectric Lett.*, 1990, 12: 63-65.
- [2] Kelly J, et al. *J. Am. Cer. Soc.*, 1997, 80 (4): 957-964.
- [3] Choi S W, et al. *Mater. Letter.*, 1989, 8 (6,7): 253-255.

Piezoelectric Properties of PMN-PT Ceramics Near Morphotropic Phase Boundary

CHEN Xin-Chen, WANG Ping-Chu, PAN Xiao-Ming, QU Cui-Feng, YIN Zhi-Wen
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: $(1-x)$ Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃- x PbTiO₃ (PMN-PT) ceramics with x near morphotropic phase boundary ($x=0.25\sim 0.40$) were prepared by Columbite technique. The influences of PT content and preparation process on dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties were studied. The results show that ceramics with x between 0.32 and 0.35 possess higher dielectric constant, piezoelectric constant, coupling factor and lower mechanical figure of merite. The properties are comparable to best soft PZT ceramics.

Key words Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ceramics; piezoelectric propertis