

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:** 用二步合成法制备了  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  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 ( $x=0.25\sim0.40$ ) 及工艺与性能的关系. 结果表明, 在  $x=0.32\sim0.35$  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  $1200^\circ\text{C}$  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 Shrout 等<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup> 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  $\text{MgO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$  及  $\text{TiO}_2$  作原料. 为防止烧氯石相的出现, 采用前驱合成  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , 继而与  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  球磨混合,  $650\sim850^\circ\text{C}$  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  $1150\sim1250^\circ\text{C}$  空气中用不同保温时间烧成, 线收缩率在  $11\%\sim13\%$  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  $12\text{mm}\times3\text{mm}\times1\text{mm}$  和  $5\text{mm}\times2\text{mm}\times1\text{mm}$  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  $\epsilon_{33}$ 、

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

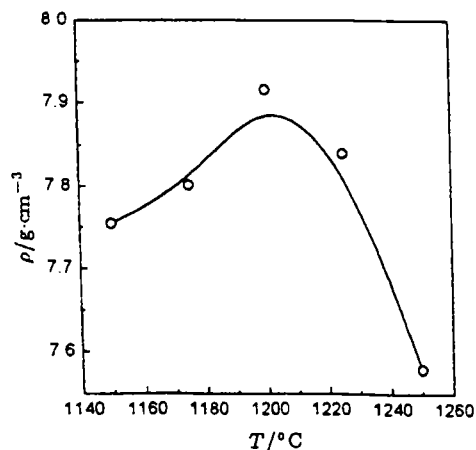


图 1 烧成温度  $T$  对 PMNT( $x=0.35$ ) 体积密度  $\rho$  的影响

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

居里点  $T_c$ 、品质因子  $Q_m$ 、扬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 7.92g/cm<sup>3</sup>。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。

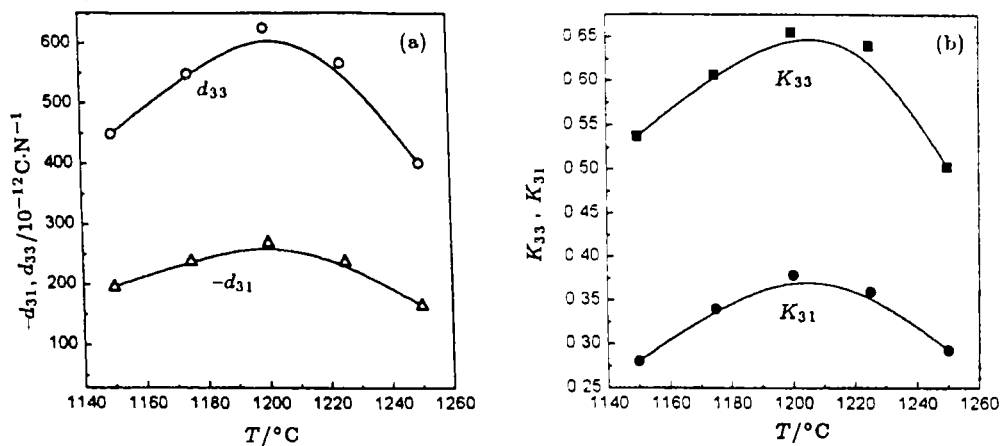


图 2 烧成温度  $T$  对 (a)PMNT( $x=0.35$ ) 压电常数  $d_{33}$ 、 $-d_{31}$  和 (b) 耦合系数  $K_{33}$ 、 $K_{31}$  的影响  
Fig. 2 Influence of temperature on (a) piezoelectric constants  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  and (b) coupling factors  $K_{33}$ ,  $K_{31}$  of PMNT( $x=0.35$ )  
Soaking time: 90min

#### 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  $\text{PbTiO}_3$  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。

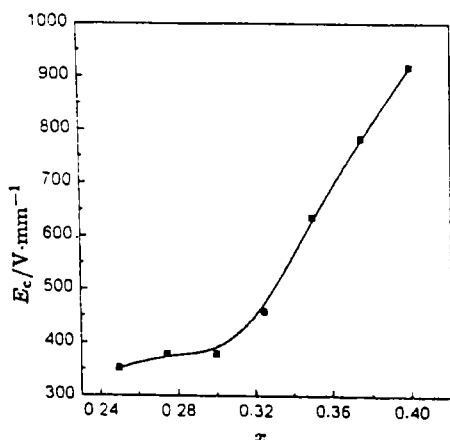


图 3 矫顽场强  $E_c$  与  $\text{PbTiO}_3$  含量  $x$  的关系  
Fig. 3 Relationship between coercive field  $E_c$  and PT content  $x$

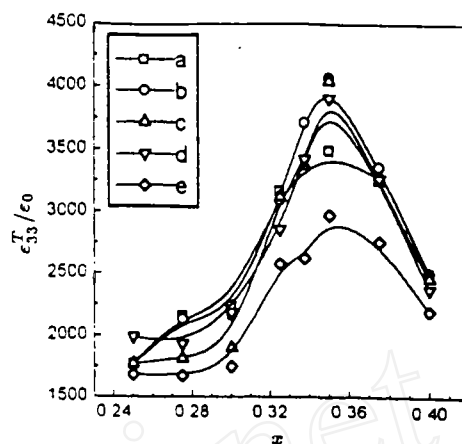


图 4 不同烧成条件下相对介电常数  $\epsilon_{33}$  与  $x$  的关系

Fig. 4 Influence of PT content  $x$  on dielectric constant  $\epsilon$  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

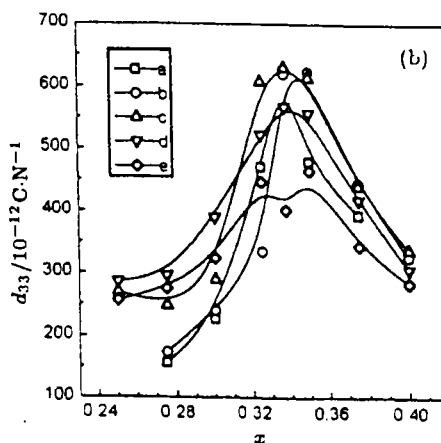
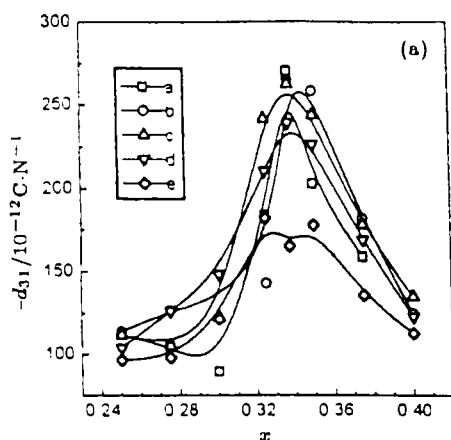


图 5 不同烧成条件下, (a)  $d_{31}$  与  $x$  的关系, (b)  $d_{33}$  与  $x$  的关系

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  $\epsilon_{33}$  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  $1200^{\circ}\text{C}$ 、150min 烧成,  $x=0.33$ .

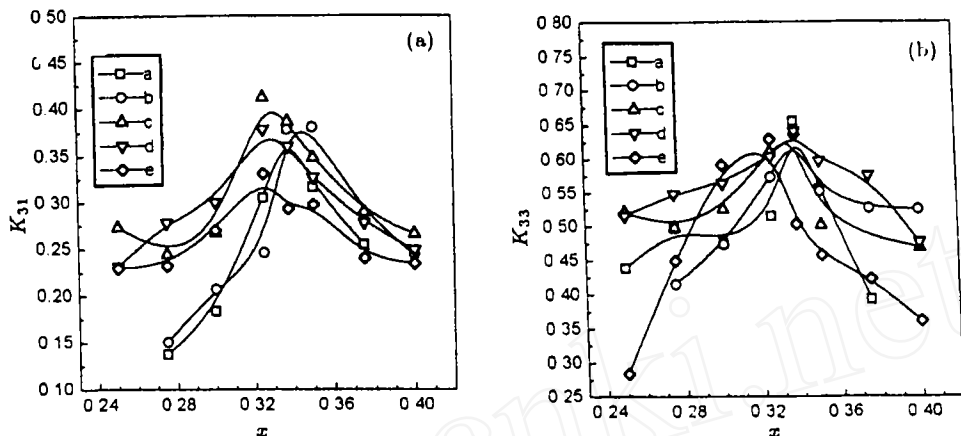


图 6 不同烧成条件下, (a)  $K_{31}$  与  $x$  (b)  $K_{33}$  与  $x$  的关系

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:  $1250^{\circ}\text{C}/90\text{min}$

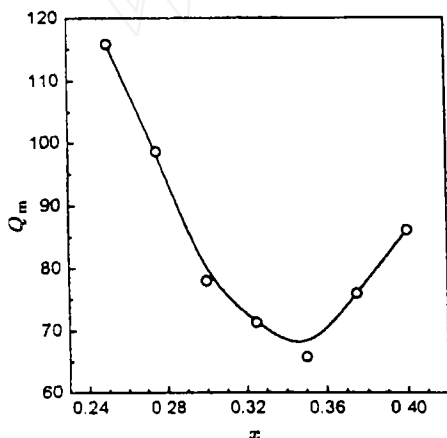


图 7 PMNT 横向长度伸缩振动的机械品质因子  $Q_m$  随 PT 含量  $x$  的变化

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  $x \cong 0.35$  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,  $T_c = 173.6^{\circ}\text{C}$ .

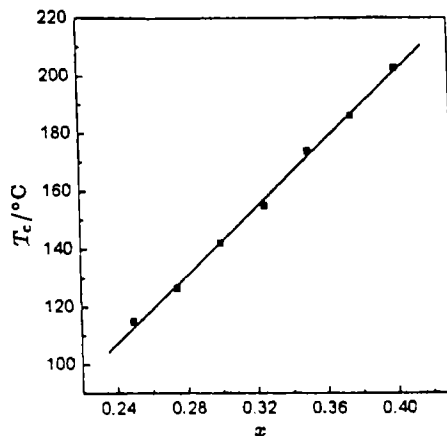


图 8 PMN-PT 陶瓷的居里温度  $T_c$  与 PT 含量  $x$  的关系

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<sup>[3]</sup>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

$(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$   $x=0.25\sim 0.40$  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  $\epsilon_{33}$  且制备工艺较简单, 有希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:**  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  (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**  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  ceramics; piezoelectric propertis