

铌镁酸铋—钛酸铅压电陶瓷准同型相界附近的性能和相变温度研究

洪 琳^{1,2}, 赵丽艳², 朱兴文¹, 郑嘹赢², 曾江涛², 李国荣²

(1. 上海大学 电子信息材料系, 上海 200072; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 利用传统固相烧结法制备了 $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (BMN-PT) 压电陶瓷, 分析了不同 PbTiO_3 含量对 BMN-PT 压电陶瓷的晶体结构、介电、压电及铁电性能的影响. XRD 结果表明: 合成的 BMN-PT 陶瓷具有纯钙钛矿结构, 并且在 PbTiO_3 含量为 $x=0.60$ 时, 其组分的 XRD 图谱在衍射角 $2\theta=45^\circ$ 出现明显的分峰, 说明该组分相结构中存在三方和四方相的共存. 压电铁电性能显示, BMN-0.60PT 有最大的压电常数 d_{33} ($\sim 170\text{pC/N}$) 和平面机电耦合系数 k_p (0.35), 最小的矫顽场 E_c (29.4 kV/cm) 及最大的剩余极化 P_r (31.4 $\mu\text{C/cm}^2$). 确定了 BMN-PT 压电陶瓷的准同型相界 (MPB) 为 PbTiO_3 含量 $x=0.60$ 的组分. 介电系数温谱表明介电系数峰值温度 (T_m) 随着 PbTiO_3 含量的增大而升高, MPB 组分的 T_m 约为 276°C .

关 键 词: 压电陶瓷; 铌镁酸铋钛酸铅; 准同型相界; 相变温度

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Properties and Phase-transition Temperature of $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ Piezoelectric Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary

HONG Lin^{1,2}, ZHAO Li-Yan², ZHU Xing-Wen¹, ZHENG Liao-Ying², ZENG Jiang-Tao², LI Guo-Rong²

(1. Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (BMN-PT) piezoelectric ceramics were fabricated by a traditional solid-reaction method. The crystal structures, the piezoelectric, dielectric and ferroelectric behaviors of BMN-PT ceramics were investigated as a function of the content of PbTiO_3 . XRD results showed that a single perovskite structure was obtained in all ceramic samples. XRD patterns of the samples with PbTiO_3 content $x \geq 0.60$ had two obvious divided peaks, which verified that the rhombohedral and tetragonal phase were coexisted. The morphotropic phase boundary (MPB) of BMN-PT material was located at $x=0.60$. The largest piezoelectric coefficient d_{33} (170 pC/N), remnant polarization P_r (31.4 $\mu\text{C/cm}^2$), planar electromechanical coupling factor k_p (0.35) and the smallest coercive field E_c were obtained on 0.4BMN-0.6PT. The measurements of dielectric constant $\varepsilon_r(T)$ dependencies showed that the

收稿日期: 2011-08-22; 收到修改稿日期: 2011-10-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(61137004); 973 项目(2012CB619406); 国家自然科学基金国际合作项目(51011120098); 国家自然科学基金委与中国工程物理研究院联合基金(10876041)

National Natural Science Foundation in Key Projects (61137004); National Key Project for Basic Research of China (2012CB619406); National Natural Fund International Cooperation Projects (51011120098); NSAF (10876041)

作者简介: 洪 琳(1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: honglin2012@sina.com

通讯作者: 李国荣, 研究员. E-mail: grli@sunm.shcnc.ac.cn; 朱兴文, 副教授. E-mail: xingwenzhu@shu.edu.cn

maximum $\varepsilon_r(T)$ temperature (T_m) increased with the increase of PbTiO_3 content, and T_m was about 276°C for the MPB composition.

Key words: piezoelectric ceramic; BMN-PT; MPB; phase transition temperature

压电陶瓷是一种能够实现机械能与电能相互转换的功能陶瓷材料, 广泛应用于信息激光、导航和生物等高新技术领域. 随着人们对环境问题日益重视, 低铅和无铅陶瓷逐渐成为研究热点. 因此, 性能优良、工作环境温度相对较高的 $\text{BiBO}_3\text{-PbTiO}_3$ 压电陶瓷体系得到广泛的研究, 这是由于 $\text{BiBO}_3\text{-PbTiO}_3$ 体系是一类含铅量低, 并有望得到较好压电性能的陶瓷材料. 为了获得高性能高温压电陶瓷, 人们对 $\text{BiBO}_3\text{-PbTiO}_3$ 体系进行了大量的实验研究. $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ (BS-PT) 陶瓷的 MPB 组分在 PbTiO_3 含量为 $x=0.65$ 处^[1-3], 其具有相对较高的压电常数($d_{33}=460$ pC/N)和居里温度($T_c=450^\circ\text{C}$), 但是 BS-PT 系压电材料中所用原料 Sc_2O_3 过于昂贵, 因此人们正积极寻求 Sc_2O_3 的替代者^[4-5]. $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ (BF-PT) 陶瓷的 MPB 组分在 PbTiO_3 含量 $x=0.35$ 处^[6-7], 其具有 $\text{BiBO}_3\text{-PbTiO}_3$ 体系中最高的 T_c (632°C) 以及最低的 d_{33} (50 pC/N). PbTiO_3 含量 $x=0.37$ 时, $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (BMT-PT) 陶瓷处于 MPB^[8-9], 此时 $T_c=478^\circ\text{C}$, $d_{33}=210$ pC/N, 但该陶瓷是用二步烧结法制备的, 制备过程中工艺相对复杂, 能源消耗相对较大. $\text{Bi}(\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (BNN-PT) 陶瓷的 MPB 处于 PbTiO_3 含量 $x=0.65$ 处^[10], 该组分的 $T_c=273^\circ\text{C}$, $d_{33}=140$ pC/N. 除此之外, 还有很多未发现准同型相界的属于 $\text{BiBO}_3\text{-PbTiO}_3$ 体系的陶瓷.

Mg 和 Nb 作为 B 位复合离子组合, 使许多压电陶瓷中表现出优良的压电性能, 如 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 中 B 位的 $1/3$ 由 Mg 离子占据, $2/3$ 由 Nb 离子占据. 而 $2/3$ 个 Mg 离子和 $1/3$ 个 Nb 离子也可组合占据 ABO_3 中的 B 位, 与处于 A 位的 Bi 形成 $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ (BMN). BMN 作为组分中的一元, 与 PbTiO_3 固溶, 形成分子式为 $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 的二元系压电陶瓷, 该陶瓷的相界位置以及相界组分的压电性能研究在国内外还未曾报道. 本工作以低铅高性能的 $\text{BiBO}_3\text{-PbTiO}_3$ 压电陶瓷体系中的 $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (BMN-PT) 为对象, 研究不同 PbTiO_3 含量对 BMN-PT 陶瓷体系微观结构、压电、铁电以及介电性能的影响, 并尝试确定该体系的准同型相界.

1 实验

实验以分析纯 PbO 、 Bi_2O_3 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 La_2O_3 和 TiO_2 等为原料, 采用传统固相反应法制备了 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ 陶瓷, x 选取为 0.56、0.58、0.60、0.62、0.64 和 0.66. 考虑到合成以及烧结过程中铅和铋的挥发, PbO 和 Bi_2O_3 分别过量 1.0 mol%. 原料粉用 ZrO_2 球和去离子水为介质球磨 4 h, 烘干后, 预压成型并在 $850^\circ\text{C}/2$ h 合成. 将合成好的料敲碎, 再次球磨 8 h. 烘干后加入 8 wt% 的 PVB 粘合剂, 干压成型. 素坯经过烧结打磨, 最后得到 $\phi 10\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ 的样品. 为测试样品的电学性能, 在陶瓷圆片上下表面均匀涂上银浆后在 720°C 下保温 20 min 形成电极.

用 X 射线衍射仪 (D/MAX-2550V) 进行物相结构分析. 使用 Agilent 4294A 阻抗分析仪测量样品的介电性能及平面机电耦合系数. 电滞回线通过 aixACT TF ANALYZER 2000 测试. 极化后陶瓷样品的 d_{33} 采用中国科学院声学研究所生产的 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测量.

2 结果与讨论

图 1 是 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ 系陶瓷 ($x=0.56\sim 0.66$) 的 XRD 图谱. 从图 1(a) 中可以看出, 所有陶瓷样品均为钙钛矿型 (ABO_3) 结构, 无焦绿石相出现. 在三方相钙钛矿型结构中, (200) 和 (002) 衍射峰发生重叠, 在 45° 附近的 (200) 衍射峰处只显示一个峰. 而在四方相结构中, (200) 和 (002) 衍射峰分离形成两个峰.

为了更清楚地了解 BMN-PT 体系中不同组分陶瓷的 (200) 衍射峰, 图 1(b) 给出了 $2\theta=38\sim 48^\circ$ 附近的 XRD 图谱的放大图. 仔细观察可以发现, PbTiO_3 含量 x 在 0.56~0.66 范围内, 衍射峰 (200) 由尖锐的单峰分裂成明显的两个峰, 说明在这一组成区域发生了三方相结构向四方相结构的转变. 在 $x\leq 0.58$ 的组分区域内衍射峰 (200) 为一个尖锐的单峰, 说明 $x=0.56$ 、0.58 的陶瓷样品具有三方相结构; 在 $x=0.62$ 、0.64、0.66 的陶瓷样品, 衍射峰 (200) 已经明显的分为 (002) 和 (200) 两个峰, 说明这三个组分样

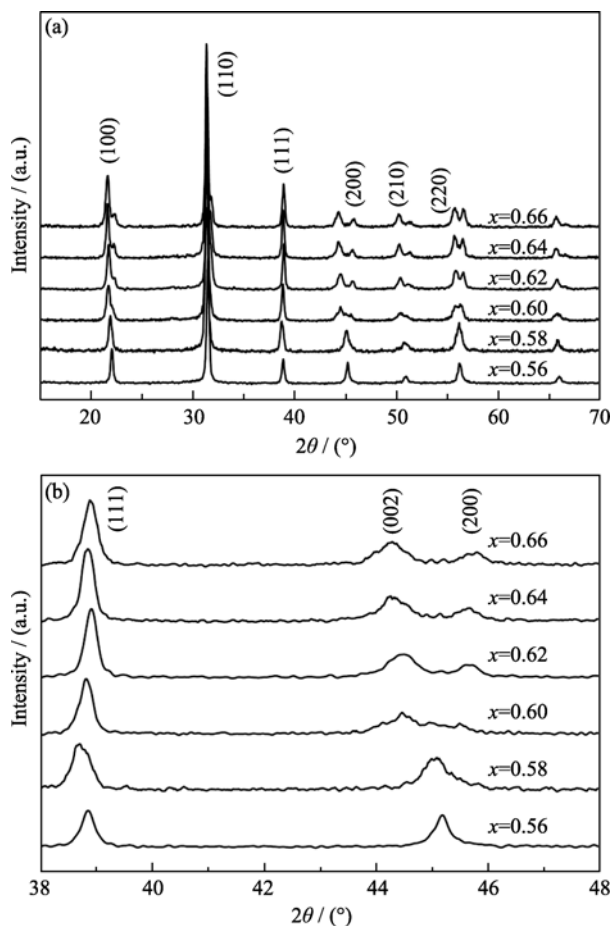


图 1 (a) $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.56\sim0.66$) 陶瓷的 XRD 图谱, (b) 为 (200) 峰变化的 XRD 放大图谱
Fig. 1 (a) XRD patterns of $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.56\sim0.66$) ceramics, (b) the enlarged XRD patterns of (200) peaks

品具有四方相. 而 $x=0.60$ 陶瓷样品的 (200) 衍射峰变得很宽, 但没有分成明显的两个峰, 说明 $x=0.60$ 样品是三方相与四方相共存的准同型相界.

图 2 为 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 陶瓷样品的电滞回线. 图 3 是 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 陶瓷剩余极化强度 P_r 和矫顽场 E_c 随组分变化的曲线. 从图中可以看出, 随着 PbTiO_3 含量的增加, 剩余极化值先逐渐增大, 当 PbTiO_3 含量为 0.60 时达到最大值, P_r 为 $31.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 随 x 值继续增加, P_r 开始下降. 矫顽场强 E_c 呈现与 P_r 相反的变化趋势, 在 $x=0.60$ 时达到最小值 $29.4 \text{ kV}/\text{cm}$ ($x=0.56$ 除外). 这些结果均表明 $x=0.60$ 的样品具有准同型相界的特征.

图 4 是 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 陶瓷体系的压电性能随 x 值的变化曲线, 压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 随 PbTiO_3 含量的变化趋势基本一致, 均先增后减. 当 $x=0.56$ 时, d_{33} 仅为 $36 \text{ pC}/\text{N}$, k_p 约为 0.18; x 值增大到 0.58 时, d_{33} 增大到 $71 \text{ pC}/\text{N}$, 在 PbTiO_3 含量为 0.60 时, d_{33} 和 k_p 同时达到最大值, 分

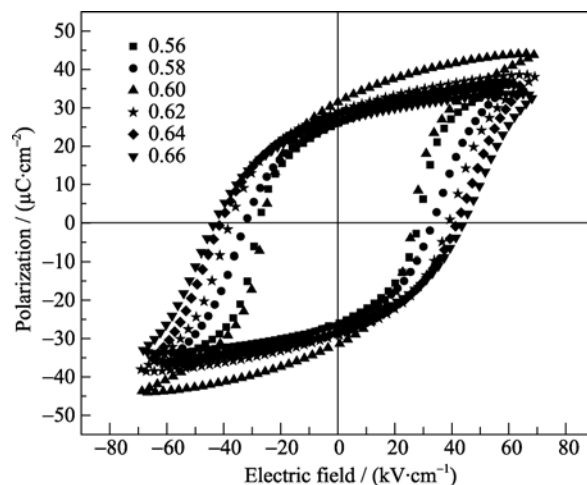


图 2 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.56\sim0.66$) 陶瓷样品的电滞回线
Fig. 2 Ferroelectric hysteresis loops of $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.56\sim0.66$) ceramics

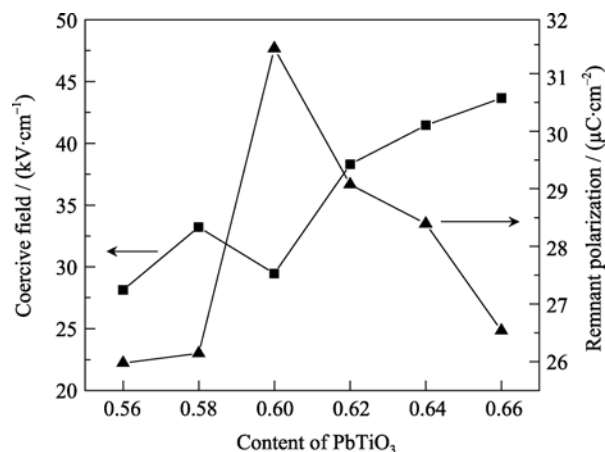


图 3 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.56\sim0.66$) 陶瓷样品剩余极化 P_r 和矫顽场 E_c 与 PbTiO_3 含量的关系
Fig. 3 P_r and E_c as a function of PbTiO_3 content for $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.56\sim0.66$) ceramics

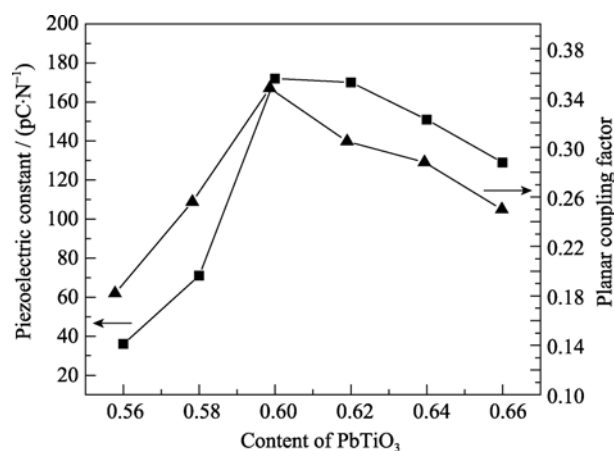


图 4 陶瓷的 d_{33} 和 k_p 随 PbTiO_3 含量变化曲线
Fig. 4 d_{33} and k_p plotted as a function of PbTiO_3 content for $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.56\sim0.66$) ceramics

别为 170 pC/N 和 0.35. 而当 $x > 0.60$ 时, 两者均下降. $x = 0.66$ 时, d_{33} 和 k_p 下降为 129 pC/N 和 0.25. 在准同型相界附近三方相与四方相共存, 共有 14 个可能的极化方向, 在外电场的作用下, 电畴易于取向, 可出现较大的剩余极化强度, 压电性也会出现最大值. d_{33} 与 k_p 的变化趋势和 XRD 分析结果相符合, 在准同型相界压电性能达到最优值, 因此 BMN-PT 体系准同型相界在 $x = 0.60$ 处.

图 5 给出了 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 陶瓷的介电温谱, 可以看出, 随着 PbTiO_3 含量的增加, BMN-PT 体系逐渐由弛豫铁电体过渡到正常铁电体, 与 Cao 等^[11]对 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) 体系研究的结果一致. 对 PMN-PT 体系而言, PbTiO_3 是正常铁电体, 而 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 是弛豫铁电体, 增加 PMN 的含量, 导致极性微区的增加, 从而使系统的弛豫度增加^[12]. 同样地, 在本实验研究体系中, $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ 为弛豫铁电体, BMN 含量的增加也使体系的弛豫度增加.

介电温谱中的峰值对应的是铁电体向顺电体的相变, 其相变温度即介电常数峰值温度为居里温度 T_c , 可以由介电温谱来确定. Stringer 等^[13]总结了 $(1-x)\text{BiBO}_3-x\text{PbTiO}_3$ 固溶体中 T_c 随 BiBO_3 含量的变化规律. 借用他们的经验公式, $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 的 T_c 随 PbTiO_3 含量的变化规律应满足式(1):

$$T_c = -630 + 2235x - 1110x^2 \quad (1)$$

其中 x 为 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 中 PbTiO_3 的含量. 通过(1)式计算得到的 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 的 T_c 与样品实际测试得到的最高介电峰值

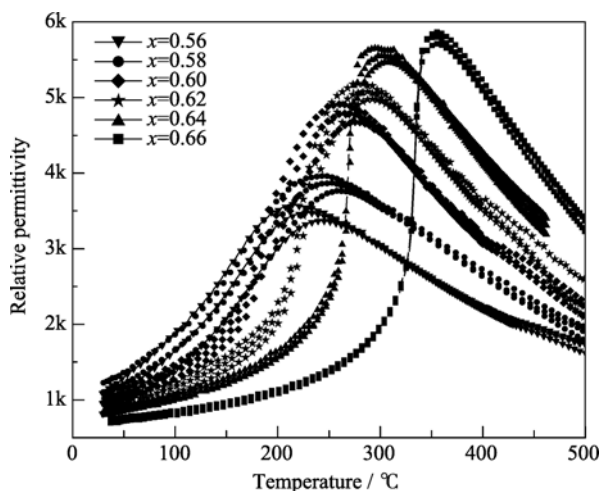


图 5 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.56\sim0.66$) 陶瓷介电温谱

Fig. 5 Dielectric constant as a function of temperature for various compositions of $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.56\sim0.66$) ceramics

温度 T_m 的结果如图 6 所示.

比较 T_m 实际值与经验公式计算得到的 T_c 值可以看出, 二者存在明显偏差: BMN-0.56PT 的 T_c 计算值比本实验得到的 T_m 值大约 30°C , 并且随着 PbTiO_3 含量的增加, 计算值与实验值的偏差逐渐增大, MPB 组分 T_c 的计算值为 310°C , 而实际 T_m 值只有 276°C (100 kHz). 当 $x=0.66$ 时, 二者的差值减小到 12°C . 总体而言, 理论计算值 T_c 均比实验得到的 T_m 数值大. 这主要是因为: Stringer 是根据正常铁电体(即 BMN-PT 中 PbTiO_3 含量大于 0.75 时的组分)居里温度随 PbTiO_3 含量的变化规律, 得到有关 BMN-PT 中 PbTiO_3 与居里温度 T_c 的关系, 而本文所研究的 BMN-PT 中 PbTiO_3 含量在 0.56 到 0.66 之间, 小于 0.75, 处于弛豫铁电体 PbTiO_3 含量的范围, 因而使实验值与理论计算数据产生偏差. 这种 T_m 比 T_c 低的结果表明: 弛豫铁电体的相变温度相对正常铁电体的居里温度而言, 更不稳定, 即微纳米畴结构相对于宏观电畴而言, 更易受温度或电场作用而发生畴结构的变化.

Suchomel 等^[14]研究了二元系固溶体 $\text{ABO}_3-\text{PbTiO}_3$ 的准同型相界位置与 ABO_3 的容忍因子 t 值的关系. t 值计算公式可表示为式(2):

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2)$$

其中 R_A , R_B 和 R_O 分别为 A、B 位离子和 O 离子的半径. 总结 $\text{ABO}_3-\text{PbTiO}_3$ 陶瓷准同型相界位置已有的研究结果可以绘制出图 7, 绘制该图时所用的数据及参考文献列于表 1. 图 7 所示是 ABO_3 的容忍因子 t 值大小与 $\text{ABO}_3-\text{PbTiO}_3$ 准同型相界位置的关系. 只要计算出 $\text{ABO}_3-\text{PbTiO}_3$ 中 ABO_3 的 t 值大小,

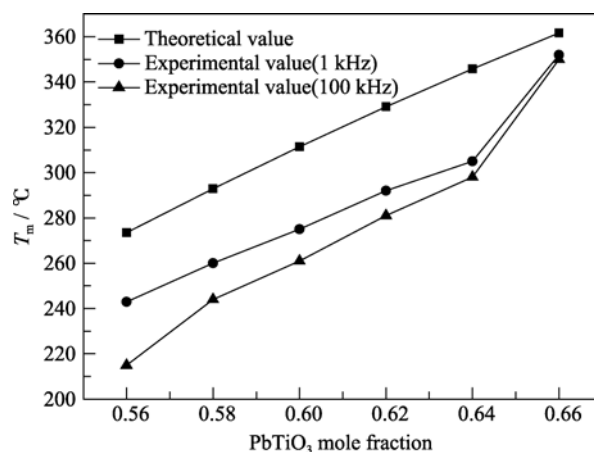


图 6 实验值与理论值的 $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.56\sim0.66$) 陶瓷 T_m 比较

Fig. 6 Comparison of T_m between experimental and theoretical values for $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.56\sim0.66$) ceramics

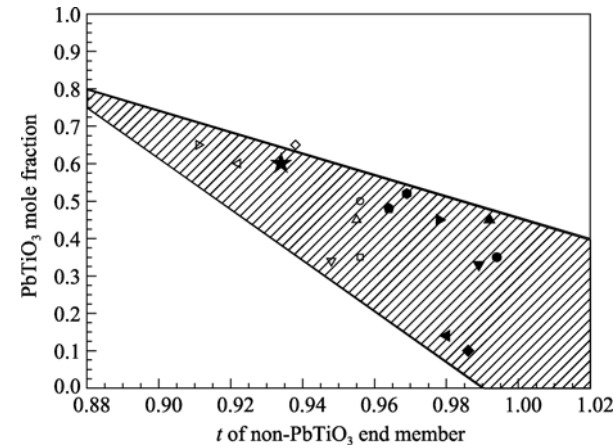


图 7 ABO_3 的容忍因子 t 值与 ABO_3 - $PbTiO_3$ 的准同型相界位置的关系图

Fig. 7 Relationship between MPB location of ABO_3 - $PbTiO_3$ and tolerance factor of ABO_3

那么该 ABO_3 - $PbTiO_3$ 固溶体的 MPB 组分中 $PbTiO_3$ 含量就将落在图 7 中 ABO_3 的 t 值对应的阴影部分. 对于本实验而言, 根据表 2 的离子半径以及公式(2)计算出 $Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ 的 t 值, 就能获得 $Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 陶瓷的 MPB 位置.

不同配位数离子的离子半径由 Shannon 离子半径表提供^[15], 表 2 列出了 $Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 各原子不同配位数对应的离子半径. 其中配位数为 12 的 Bi^{3+} 离子半径 Shannon 并未直接给出, 这里采用的是通过 Bi 离子低配位数离子半径外推得到的

表 1 图 7 中对应 t 值和 $PbTiO_3$ 含量的数值

Table 1 The quoted t value, content of $PbTiO_3$ in Fig.7

ABO_3	Tolerance factor	Content of $PbTiO_3$ in MPB	The marker in Fig.7	References
$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	0.994	0.35	●	[16]
$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	0.992	0.45	▲	[17]
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	0.989	0.33	▼	[18]
$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	0.986	0.10	◆	[19]
$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	0.98	0.14	◀	[20]
$PbSnO_3$	0.978	0.45	▶	[21]
$PbHfO_3$	0.969	0.52	●	[21]
$PbZrO_3$	0.964	0.48	◆	[22]
$BiFeO_3$	0.956	0.35	□	[6]
$BiMnO_3$	0.956	0.50	○	[23]
$Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O_3$	0.955	0.45	△	[24]
$Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$	0.948	0.34	▽	[8]
$Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O_3$	0.938	0.65	◇	[10]
$Bi(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O_3$	0.922	0.60	◁	[13]
$BiScO_3$	0.911	0.65	▷	[1]
$Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$	0.934	0.60	★	This work

表 2 $(1-x)Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ - $xPbTiO_3$ ($x=0.56\sim0.66$)陶瓷中各离子不同配位数下的离子半径

Table 2 Ionic radius of the ion in $(1-x)Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ - $xPbTiO_3$ ($x=0.56\sim0.66$) with different coordination numbers

Element	Valence state	Coordination number			
		4	6	8	12
Pb	2+	98	119	129	149
O	2-	138	140	142	—
Ti	4+	42	60.5	74	—
Mg	2+	57	72	89	—
Nb	5+	48	64	74	—
Bi	3+	—	103	111	—

Bi^{3+} 半径 0.136 nm. 经计算, $Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 端的 t 值为 0.934, $PbTiO_3$ 端的 t 值为 1.022. 对应于图 7, 可知 $Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 陶瓷的准同型相界组分 $PbTiO_3$ 的含量在 0.40~0.65 之间, 本实验得到的 MPB 组分中 $PbTiO_3$ 含量为 $x=0.60$, 落在 0.40~0.65 之间, 与 Suchomel 等^[14]预测的结果相符.

与其他 $BiBO_3$ - $PbTiO_3$ 系陶瓷的压电性能相比, $Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ 系陶瓷的压电性能以及高温性能处于中等水平, 而含铅量相对偏高. 但相比于具有类似结构的 $Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (BNN-PT) 陶瓷准同型相界组分 ($PbTiO_3$ 含量 0.65), BMN-0.60PT 的含铅量低. 而且在二者的 T_m 几乎相同的情况下(均接近 275℃), BMN-0.60PT 的压电性能 (170 pC/N) 要明显优于 BNN-0.65PT 陶瓷 (140 pC/N).

3 结论

1) XRD 结果表明, $(1-x)Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ - $xPbTiO_3$ 系陶瓷均具有纯钙钛矿结构. 该体系陶瓷压电常数、机电耦合系数在 $PbTiO_3$ 含量为 $x=0.60$ 时达到最优, 分别为 170 pC/N 和 0.35. 确定了 BMN- x PT 陶瓷的准同型相界在 $x=0.60$ 处.

2) 介电温谱结果表明, BMN-PT 陶瓷随着 $PbTiO_3$ 含量的增加, 呈现由弛豫铁电体到正常铁电体的过渡, 其相转变温度 T_m 随之上升. 准同型相界组分的 T_m 为 276℃左右. T_m 比由经验公式计算得到的居里温度 T_c 低.

3) BMN-PT 陶瓷准同型相界组分整体性能优于具有类似结构的 $Bi(Ni_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (BNN-PT) 陶瓷准同型相界组分.

参考文献:

- [1] Chaigneau J, Kiat J M, Malibert C, *et al.* Morphotropic phase boundaries in $(\text{BiScO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$ ($0.60 < x < 0.75$) and their relation to chemical composition and polar order. *Physical Review B*, 2007, **76(9)**: 094111–1–9.
- [2] LI Qi-Shou, XIAO Ding-Quan, Zhu Jian-Guo, *et al.* Effect of Y-doping on the ferroelectric properties of bspthigh-temperature piezoelectric ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(2)**: 185–190.
- [3] Zhang S J, Lebrun L, Rhee S, *et al.* Crystal growth and characterization of new high Curie temperature $(1-x)\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2002, **236(1/2/3)**: 210–216.
- [4] Cheng J R, Eitel R, Li N, *et al.* Structural and electrical properties of $(1-x)\text{Bi}(\text{Ga}_{1/4}\text{Sc}_{3/4})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2003, **94(1)**: 605–610.
- [5] Winotai P, Udomkan N, Meejoo S. Piezoelectric properties of Fe_2O_3 -doped $(1-x)\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ceramics. *Sensors and Actuators A*, 2005, **122(2)**: 257–263.
- [6] Comyn T P, McBride S P, Bell A J. Processing and electrical properties of BiFeO_3 - PbTiO_3 ceramics. *Material Letters*, 2004, **58(30)**: 3844–3846.
- [7] Woodward D I, Reaney I M, Eitel R E, *et al.* Crystal and domain structure of the BiFeO_3 - PbTiO_3 solid solution. *Journal of Applied Physics*, 2003, **94(5)**: 3313–3318.
- [8] Randall C A, Eitel R, Jones B, *et al.* Investigation of a high T_c piezoelectric system: $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95(7)**: 3633–3639.
- [9] Snel M D, Groen W A, With G de. Investigation of the new piezoelectric system $(1-x)\text{Bi}(\text{MgTi})_{0.5}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(13)**: 3229–3233.
- [10] Zhang S J, Stringer C, Xia R, *et al.* Investigation of bismuth-based perovskite system: $(1-x)\text{Bi}(\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Journal of Applied Physics*, 2005, **98(3)**: 034103–1–5.
- [11] Cao Z, Li G, Zeng J, *et al.* Phase transition behaviour and enhanced electromechanical properties in Sr modified $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.35PbTiO_3 ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, **43(1)**: 015405–1–7.
- [12] Noblanc O, Gaucher P, Calvarin G. Structural and dielectric studies of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric solid solutions around the morphotropic boundary. *Journal of Applied Physics*, 1996, **79(8)**: 4291–4297.
- [13] Stringer C J, Shrout T R, Randall C A, *et al.* Classification of transition temperature behavior in ferroelectric PbTiO_3 - $\text{Bi}(\text{MeMe})\text{O}_3$ solid solutions. *Journal of Applied Physics*, 2006, **99(2)**: 024106–1–4.
- [14] Suchomel M R, Davie P K. Predicting the position of the morphotropic phase boundary in high temperature PbTiO_3 - $\text{Bi}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ based dielectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2004, **96(8)**: 4405–4410.
- [15] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 1976, **32(5)**: 751–767.
- [16] Lei Chao, Chen Kepi, Zhang Xiaowen. Dielectric and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric ceramic near the morphotropic phase boundary. *Materials Letters*, 2002, **54(1)**: 8–12.
- [17] White D, Zhao X, Besser M F. Structure and properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ solid solution ceramics. *Journal of Material Science*, 2008, **43(15)**: 5258–5264.
- [18] Singh A K, Pandey D. Structure and the location of the morphotropic phase boundary region in $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ - $x\text{PbTiO}_3$. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, **13(48)**: L931–L936.
- [19] Lu Y, Cheng Z Y, Shrout T R, *et al.* Phase stabilities of morphotropic phases in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals. *Applied Physics Letters*, 2002, **80(11)**: 1918–1920.
- [20] Park S E, Hong K S. Phase relations in the system of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 . I. Structure. *Journal of Applied Physics*, 1996, **79(1)**: 383–387.
- [21] Jaffe B, Roth R S, Marzullo S. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. *Journal of Applied Physics*, 1954, **25(6)**: 809–810.
- [22] Rossetti G A, Zhang W, Khachaturyan A G. Phase coexistence near the morphotropic phase boundary in lead zirconate titanate (PbZrO_3 - PbTiO_3) solid solutions. *Applied Physics Letters*, 2006, **88(7)**: 072912–1–3.
- [23] Faqir H, Chiba H, Kikuchi M, *et al.* High-Temperature XRD and DTA Studies of BiMnO_3 Perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, **142(1)**: 113–119.
- [24] Choi S M, Stringer C J, Shrout T R, *et al.* Structure and property investigation of a Bi-based perovskite solid solution: $(1-x)\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Journal of Applied Physics*, 2005, **98(3)**: 034108–1–4.