

# 组分偏离对 PMN-PT 弛豫复合钙钛矿相合成的影响

Effect of Excess PbO and MgO on the Fabrication of PMN-PT Relaxor Perovskite Structure Phase

钟海胜<sup>1</sup>, 李强<sup>2</sup>, 赵世玺<sup>2</sup>, 宋锋兵<sup>2</sup>, 李春红<sup>2</sup>

(1 武汉理工大学材料复合国家重点实验室, 武汉 430070;

2 清华大学化学系, 北京 100084)

ZHONG Hai-sheng<sup>1</sup>, LI Qiang<sup>2</sup>, ZHAO Shi-xi<sup>2</sup>, SONG Feng-bing<sup>2</sup>, LI Chun-hong<sup>2</sup>

(1 State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2 Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**摘要:** 采用先驱体法合成钙钛矿相 0.67PMN-0.33PT。XRD 物相分析表明, MgO 和 PbO 适当的过量有利于合成纯钙钛矿相的 0.67PMN-0.33PT。采用 MgO 过量 2% ~ 4%, PbO 过量 5% ~ 7%, 在低于 PbO 熔点温度下合成单一钙钛矿结构的 0.67PMN-0.33PT。

**关键词:** 钙钛矿相; 焦绿石相; 先驱体法; 弛豫型铁电体

中图分类号: TB321; TG115.22+2.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 04-0010-02

**Abstract:** The perovskite phase of  $(1-x)$  PMN- $x$ PT ( $0 < x < 1$ ) has been synthesized by precursor method. As it showed by the XRD, the excess of PbO and MgO is helpful to forming perovskite  $(1-x)$  PMN- $x$ PT. Pure perovskite  $(1-x)$  PMN- $x$ PT can be synthesized at very low temperature, and therefore volatilization of PbO can be reduced.

**Key words:** perovskite phase; pyrochlore phase; precursor method; relaxor ferroelectric

弛豫型复合钙钛矿相  $(1-x)$  Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3- $x$</sub> PbTiO<sub>3</sub> (简称为  $(1-x)$  PMN- $x$ PT) 铁电材料是一类新型的电子信息功能材料。该类材料以其优异的压电、介电和电致伸缩性能<sup>[1]</sup>, 以及由“弥散相变”引起的较低电容温度变化率等诸多特性, 使它成为医用成像系统, 超声换能以及制造精密微位移器、致动器和智能器件的理想材料。自从 1997 年, 美国科学<sup>[2]</sup>杂志报道了 PZN-PT 及 PMN-PT 固溶体的单晶材料具有非常优异的压电常数及机电耦合性能以来, 这种弛豫型铁电材料受到了广泛的重视, 成为当前铁电材料研究开发最热门的一个领域<sup>[3~4]</sup>。

为了获得高性能的弛豫铁电材料, 必须首先获得单一钙钛矿相粉料, 但对 B 位复合钙钛矿相的固溶体系 PMN-PT, 用传统的氧化物法很难得到不含焦绿石相的粉料。因此, 从 20 世纪 70 年代开始, 人们对钙钛矿化合物合成方法进行了一系列研究, 并提出了不少合成方法。在这些合成方法中, 比较成功的有溶胶-凝胶法<sup>[5]</sup>、熔盐合成法<sup>[6]</sup>、水热合成法<sup>[7]</sup>等。采用这些方法, 一般能获得高纯超细粉料。但是, 这些方法通常只适用于实验室研究, 不适用于大规模的工业化

生产, 因为与传统氧化物合成法相比, 采用这些方法工艺复杂、成本太高。这些方法的另一个缺陷是仍没有从根本上克服 B 位复合钙钛矿材料中焦绿石相的产生, 因为焦绿石相在钙钛矿材料合成中容易优先生成, 它是钙钛矿材料不能形成单一相的最重要的原因。为了克服上述合成方法的缺点, 80 年代, Swartz 等人提出了先驱体合成法<sup>[8]</sup>, 该方法能避免焦绿石相的出现, 大幅度的提高了钙钛矿材料的单相性, 先驱体法采用传统的固相合成技术, 工艺简单, 材料制备成本较低, 适用于大规模的工业化生产。但是采用先驱体法合成 PMN-PT, 化学计量比的配料很难合成单一钙钛矿相, 这主要是由于动力学上的原因, 即 Nb<sup>5+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 与 Pb<sup>2+</sup> 反应活性的不同。要合成单一钙钛矿相的 PMN-PT, MgO 和 PbO 必须要过量, 即 MgO 和 PbO 组分偏离化学计量比。目前有关 MgO 和 PbO 组分偏离量的研究报道比较少。但过量的 MgO 和 PbO 以杂相存在于弛豫铁电材料中, 对材料的性能有重要影响。因此本研究综合这两方面的因素, 采用 MgO 和 PbO 适当过量合成钙钛矿相的 PMN-PT。

## 1 实验部分

实验所用的原料: 黄色氧化铅 (分析纯 95%)、氧化镁 (分析纯 98%)、二氧化钛 (分析纯 99%) 及五氧化二铌 (分析纯 99.5%)。分别选取  $x = 0.33$  组分点, 通过 XRD 分析实验结果, 考察氧化铅和氧化镁过量对合成单一复合钙钛矿相的影响, 同时考察合成温度对合成单一钙钛矿相的影响。采用先驱体法合成单一钙钛矿相 0.67PMN-0.33PT, 首先将分析纯的 MgO 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末混合球磨, 经过煅烧得到铌铁矿先驱体; 第二步将先驱体粉体与 PbO 和 TiO<sub>2</sub> 混合球磨, 并在不同的温度条件下合成。通过 XRD 分析合成的粉体的单相性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化铅和氧化镁过量对合成钙钛矿相 0.67PMN-0.33PT 的影响

先驱体配料中采用化学计量比的 MgO 和过量 (2%、4%、6%) 的 MgO, 研究过量镁对合成 0.67PMN-0.33PT 体系的影响, 其中 PbO 按计量比配料。XRD 图谱如图 1, 由图谱结果可知, 随着 MgO 过量的增加, 合成的粉体中焦绿石相减少, 考虑到过量的 MgO 对陶瓷或晶体性能的影响, 在合成钙钛矿相的 0.67PMN-0.33PT 时, MgO 过量 2%~4%。取 MgO 过量 2%~4%, 考察 PbO 为计量比、过量 (1%、3%、5%、7%) 对合成钙钛矿相 0.67PMN-0.33PT 的影响。XRD 图谱结果如图 2 示。由结果可知, 在一定范围内, 随着 PbO 过量的增加, 钙钛矿相的量也增加。为了补偿陶瓷烧结或晶体生长中高温下 PbO 的挥发, 选取 PbO 过量 5%~7%。总之, 氧化铅和氧化镁的少量过量有利于钙钛矿相的生成, 但确切的过量的量在不同的工艺和不同的组分 ( $x$  值不同) 时有一定的差别, 各研究者报道的结果也不一致。

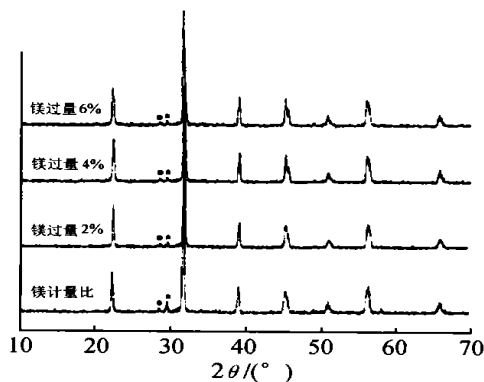


图 1 镁过量对 0.67PMN-0.33PT 合成的影响

Fig. 1 MgO excess on 0.67PMN-0.33PT synthesis

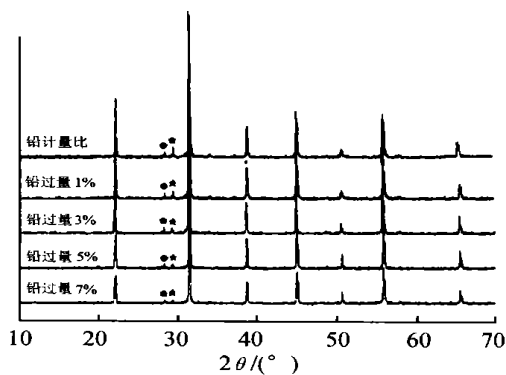
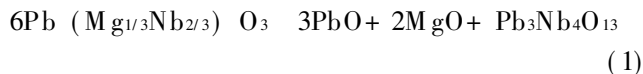


图 2 铅过量对 0.67PMN-0.33PT 合成的影响

Fig. 2 PbO excess on 0.67PMN-0.33PT synthesis

在合成钙钛矿相的  $(1-x)$  PMN- $x$ PT 时, 氧化铅和氧化镁的少量过量是由于合成反应的动力学因素和  $(1-x)$  PMN- $x$ PT 钙钛矿相的热力学不稳定因素决定的<sup>[9]</sup>。动力学上氧化镁和五氧化二铌对氧化铅的反应活性差别, 使本体系容易生成焦绿石相, 如氧化镁少量过量可以减少焦绿石相的生成; 热力学上钙钛矿相  $(1-x)$  PMN- $x$ PT 高温下不稳定性, 容易发生如下反应<sup>[10]</sup>:



由反应式可以看出, 适当氧化镁、氧化铅过量有利于钙钛矿相的形成。另外由于氧化铅在高温下容易挥发, 所以必须采取适当 PbO 过量补偿 PbO 损失。

### 2.2 合成温度的影响

采用先驱体法配料 MgO 过量 2%~4%, PbO 过量 5%~7% 的 0.67PMN-0.33PT 混合物。混合物球磨 6h 后, 在 650~900 不同温度下保温 4h 合成。XRD 图谱结果图 3 示。

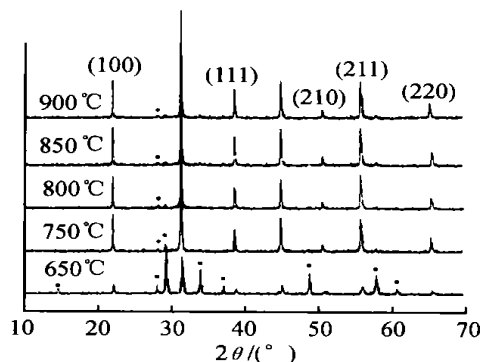


图 3 温度对合成 0.67PMN-0.33PT 的影响

Fig. 3 Effect of temperature on 0.67PMN-0.33PT synthesis

碳化硼与铝润湿性并没有明显的贡献,即合金 LC4 的合金成分可能不会带来金属和预制体之间的润湿性的进一步提高。综上所述,  $B_4C/LC4$  复合材料的强度没有明显高于  $B_4C/L4$  材料的原因很可能是由于 LC4 的流动性不如纯铝好,铸造性比纯铝差。

硬度的实验结果表明,虽然锌、镁、铜等合金元素在 1200 °C 高温下有一定的损失,其对铝的强化效果还是有的,  $B_4C/LC4$  材料的硬度仍然优于  $B_4C/L4$  材料,但已有明显的下降,造成  $B_4C/LC4$  材料的硬度低于  $B_4C/$  铸造铝合金材料(材料的基体合金的硬度顺序是:  $LC4 >$  铸造铝合金  $> L4$ ),而重熔、浸渗过程对铸造合金的影响相对变形合金应小些,且在  $B_4C/$  铸造铝合金材料中还有一定的硬质硅相,综合作用使之硬度相对其他两种合金还要略高。

### 3 结论

- (1) 经无压浸渗制得的  $B_4C/$  铸造铝合金、 $B_4C/L4$ 、 $B_4C/LC4$  复合材料具有较为均匀、致密的组织。
- (2) 在无压浸渗制备  $B_4C/Al$  复合材料过程中,在

\*\*\*\*\*

(上接第 11 页)

从图谱可以看出,在 650 °C 以下的温度,合成的主要以焦绿石相为主,较难得到单一钙钛矿相,在 750 °C、800 °C、850 °C、900 °C 温度下,通过适当的合成工艺,可以合成单一钙钛矿相 0.67PMN-0.33PT。也就是说,在低于氧化铅的熔点(880 °C)温度下,可以合成单一钙钛矿相 0.67PMN-0.33PT,这样可以大大减少氧化铅的挥发量,也就减少了氧化铅对环境的污染,这对将来实行工业化生产是有重要的实际意义。

### 3 结论

用先驱体法采用适当的工艺可以合成单一钙钛矿相的 0.67PMN-0.33PT。由于动力学和热力学上的原因,氧化铅和氧化镁少量过量有利于合成单一钙钛矿相 0.67PMN-0.33PT。在低于氧化铅熔点温度下,采用 MgO 过量 2%~4%, PbO 过量 5%~7% 可以合成单一钙钛矿相的 0.67PMN-0.33PT 粉料。

#### 参考文献

- [1] L E Cross. Relaxor Ferroelectrics [J]. *Ferroelectrics*, 1987, 76: 241-267.
- [2] Service R E. Shape-changing Crystals Get Shifter[J]. *Science*, 1997, 275: 1878
- [3] Yahachi Yamashita, Kouichi Hadara, Yasuharu Hosono, et al.

碳化硼与铝界面,铝金属侵蚀碳化硼陶瓷形成富铝的中间产物  $Al_3BC$ ,该产物沿  $B_4C$  颗粒的边缘生长。产物层较薄,增强了碳化硼与铝的界面结合。

(3) 材料的断口形貌观察表明,材料的破坏形式主要为沿陶瓷骨架的穿晶断裂,铝金属起到增韧的作用。

#### 参考文献

- [1] Halverson, et al. Boron-carbide-aluminum and boron-carbide-reactive metal cermets [P]. U S Patent 4605440, 1986.
- [2] 崔岩,张少卿. 高分  $SiC_p/Al$  复合材料无压浸渗净形制备加工技术研究,2000 年材料科学与工程新进展[M]. 北京:冶金工业出版社,2000. 1591-1594.
- [3] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 北京:冶金工业出版社,1995.

收稿日期: 2002-04-22; 修订日期: 2002-09-10

作者简介: 李青(1977-),女,硕士,在先进复合材料国防科技重点实验室从事陶瓷-金属复合材料方面研究工作,联系地址:北京 81 信箱 1 分箱(100095)。

Effect of B-site Ions on the Electromechanical Coupling Factors of  $Pb(B_1B_2)O_3-PbTiO_3$  Single Crystal [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37: 5288-5291.

- [4] Xu G, Luo H, Wang P and Yin Z. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Novel Relaxor Ferroelectric Single Crystals PMNT [J]. *Chin Sci Bull*, 2000, 45 (6): 491.
- [5] Ravindranathan P, Komarneni S, Choi S C, et al. Sol-Gel process for the preparation of fine electroceramics powder[J]. *Ferroelectrics*, 1988, 87: 133-140.
- [6] Ardendt R J, Rosolowski J H, Szymaszek J W. Lead zirconate titanate ceramics from molten salt solvent synthesized powder [J]. *Mater Res Bull*, 1979, 14 (5): 703-709.
- [7] Suzuki M, Vedaira S, Masuga H, et al. Hydrothermal synthesis of lead titanate fine powder [J]. *Ceram Powder Sci*, 1987: 33-34.
- [8] S Ln Swartz and T n R Shrout. *Mat Res Bull*, 1982, 17: 1245-1250.
- [9] Halliyal A, Kurmar U, Newnham R E, et al. *Am Ceram Soc Bull*, 1987.
- [10] Isupov V A. Some aspects of the physics of piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystal [J]. *Ferroelectrics*, 1983, 46: 217-226.

收稿日期: 2003-01-10

作者简介: 钟海胜(1976-),男,武汉理工大学材料复合国家重点实验室硕士,联系地址:北京清华大学化学系晶体所李强转(100084)。