

PT 变化对 PMN 基陶瓷电致应变及滞后效应的影响

The Effect of PT Content on the Electrostriction and Electric Hysteresis of PMN-based Ceramics

杨祖培¹, 刘少恒¹, 高峰², 田长生²

(1 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062;

2 西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072)

YANG Zu-pei¹, LIU Shao-heng¹, GAO Feng², TIAN Chang-sheng²

(1 College of Chemistry and Material Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

2 College of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 采用熔盐法制备了不同成分的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 二元系固溶体陶瓷, 并研究了 PbTiO_3 成分变化对该体系的介电性能、电致应变和电滞回线的影响。实验表明, 随着 PbTiO_3 含量的增加导致 PMN 基陶瓷的居里温度 T_m 逐渐升高, 弥散相变度 δ 逐渐下降, 最大介电常数 ϵ_{\max} 逐渐增大, 最大电致应变也逐渐增大, 但滞后性却逐渐增强。

关键词: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 基陶瓷; PbTiO_3 ; 介电性能; 电致应变; 电滞后

中图分类号: TN304.9; TQ174.75+8.11 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)03-0014-04

Abstract: The pure perovskite $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ceramics were prepared by molten salt synthesis using mixtures of NaCl - KCl salt. The dielectric, electrostrictive properties and electric hysteresis have been investigated. The results indicate that the Cure Temperature T_m , maximum dielectric constant ϵ_{\max} and electrostriction strain S_{\max} and the hysteresis increases as well as the diffuse phase transition δ decreases with PT content increased.

Key words: PMN-based ceramics; PbTiO_3 ; dielectric property; electrostriction; electric hysteresis

铌镁酸铅 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 基弛豫铁电陶瓷具有很高的介电常数、相对低的烧结温度、大的电致应变以及几乎无滞后的特点, 使其在多层陶瓷电容器及新型电致伸缩器件方面有着巨大的应用前景^[1]。PMN 是非常典型的弛豫铁电体, 其居里点在 -15°C 左右, 在室温下, 为三方结构。由于居里点太低, 不利于实际应用。以往的研究表明^[2,3], 在 PMN 中加入 PT 可以改变其居里点, 使其移向室温, 形成具有优良介电性能的 PMN-PT 二元体系; 并且, 随着 PT 含量的增加, 其居里点和介电性能也随之改变。虽然不少学者研究了较低 PT 含量 (PT $\leq 10\%$, 摩尔分数, 下同) PMN-PT 陶瓷的介电性能及电致伸缩性能^[4-6], 且都采用二次合成法制备陶瓷。但 PT 含量对 PMN 基陶瓷的电致伸缩性能及滞后性的影响规律缺乏系统研究, 本工作将采用能够弥补二次合成法缺点的熔盐法^[7]来制备 $(1-x)$ PMN- x PT 陶瓷, 详细研究了 PT 含量对 PMN 基陶瓷介电性能和电致伸缩性能及其电滞回线的影响规律, 使得对 PMN-PT 体系的性能进行设计和剪裁成为可能, 从

而能够满足各种工程应用的要求, 为微位移器和致动器材料的组分设计提供实验依据。

1 实验方法

1.1 样品制备

按 $(1-x)$ PMN- x PT ($x = 0, 0.04, 0.10, 0.15, 0.18, 0.20$) 化学计量比将分析纯的 PbO , MgO , Nb_2O_5 , TiO_2 和氯化物熔盐 (NaCl - KCl) 混合进行湿料球磨 12h, 湿料烘干后在 $750\sim 900^\circ\text{C}$ 下预烧 1~3h, 将预烧体磨细后, 用热蒸馏水洗涤数次, 直至无 Cl^- 为止, 干燥后得到预烧粉体。然后将预烧粉体造粒, 干压成型, 压力为 100MPa。除去粘合剂后, 在 $1150\sim 1200^\circ\text{C}$ 烧结 1h。为抑制 PbO 挥发, 在加盖的刚玉坩埚中放置适量的 $\text{PbO} \cdot \text{ZrO}_2$ 填料。烧成的陶瓷样品被覆银电极用于介电性能和电致应变的测试。

1.2 性能测试

采用日本理学 D/max-C 型 X 射线衍射仪测定

试样的钙钛矿相含量, 钙钛矿相含量用下式计算: 钙钛矿相含量(%) = $I_{\text{perov}} / (I_{\text{perov}} + I_{\text{pyro}}) \times 100\%$, I_{perov} 是钙钛矿相最强峰(110)的衍射强度, I_{pyro} 是焦绿石相最强峰(222)的衍射强度。采用 WK4225 型自动 LCR 测试仪测定在 1kHz, 25~125℃ 下陶瓷样品的介电温谱, 弥散相变度 δ 由公式 $1/\epsilon = 1/\epsilon_{\text{max}} + (T - T_m)^2 / 2\epsilon_{\text{max}} \delta^2$ 求出。用华中理工大学 ZT-1 型铁电材料参数测试仪配以 SS-5702A 型示波器测量电滞回线。用 DGS-6A 型数显式电感测微仪和自制的控温装置, 测量不同温度下陶瓷的纵向电致应变, 电压沿轴向施加, 电致伸缩系数 Q 根据下式求得: $Q = S/P^2 = S/(\epsilon_0 E)^2$, S 为电致应变, P 为极化强度, ϵ 为相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, E 为电场强度。

2 结果与讨论

2.1 介电性能和电致应变

图 1 给出了不同 PbTiO_3 (PT) 含量的 PMN 基陶瓷的介电温谱, 表 1 列出了它们的介电性能。在室温下, 用电感测位仪测量不同 PT 含量 PMN 基陶瓷试样的纵向电致应变, 由应变计算出的各样品的纵向电致伸缩系数也列于表 1 中。

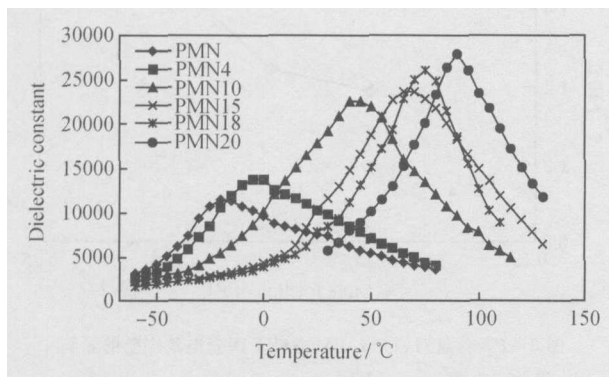


图 1 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PbTiO}_3$ (PT) 陶瓷的介电温谱

Fig. 1 Temperature vs dielectric constant for $(1-x)\text{PMN}-x\text{PbTiO}_3$ (PT) ceramics

表 1 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 陶瓷的介电性能和电致应变

Table 1 Properties of dielectric and electrostriction for $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ceramics

Composition	Perovskite / %	$T_m / ^\circ\text{C}$	ϵ_{max}	δ	$S / \times 10^{-3}$ (25℃, 1200V/mm)
PMN	100.00	-15	11333	33.4	0.048
PMN-PT 4	100.00	0	13836	31.9	0.081
PMN-PT 10	100.00	40	22641	25.9	0.79
PMN-PT 15	100.00	65	23676	23.0	0.67
PMN-PT 18	100.00	75	26018	16.1	0.73
PMN-PT 20	100.00	90	27916	14.5	0.76

从表 1 的数据可以看出, 所有陶瓷样品的钙钛矿相含量均为 100%, 表明采用熔盐法可以完全抑制焦绿石相^[7]。从图 1 和表 1 的数据还可以看出, 随着 PbTiO_3 (PT) 含量的增加, 居里温度 T_m 逐渐升高。这是因为当 PbTiO_3 (PT) 的含量增加时, 富 PbTiO_3 的微区数量也增加, 这些区域在高温下形成极化微区, 它的自发极化强度极大, 静电场强度高, 还产生足以对周围受钳制的晶格施加巨大弹性应力的自发应变, 这就导致极化重新定向, 所需克服的激活势垒变大, 所需热骚动也就变大, 因此居里温度便向高温方向移动。而随着 PbTiO_3 (PT) 含量的增加, 弥散相变度 δ 逐渐降低, 介电温谱也由平缓变得尖锐, 材料由弛豫型铁电体向正常铁电体转变, 且 ϵ_{max} 也逐渐升高。这主要是由于占据 B 位置的 Ti^{4+} 与 Mg^{2+} , Nb^{5+} 比例的变化, 引起 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 相互作用力和静电能的变化, 进而使得固溶体的电畴尺寸随 PbTiO_3 含量的增大而增长, PT 极性微区之间的耦合作用增强, 使得铁电微畴的体积迅速增长, 促使陶瓷由弛豫铁电体向正常铁电体转变, 在介电温谱上表现为尖锐的介电峰^[6]。

从表 1 还可以看出, 在室温下、1200 V/mm 电场下, 随着 PT 含量的增加, PMN 基陶瓷的电致应变逐渐增加, 当 PT 含量达到 0.10 mol 时, 应变为最大值, 达到了 7.9×10^{-4} ; 然后应变的变化比较平缓, 但仍呈上升的趋势。这是由于一方面, 随着 PT 含量的增加, PMN 基陶瓷的居里温度 T_m 逐渐升高, T_m 越高, 该陶瓷的弥散相变区越宽。在室温下, PMN 陶瓷处在顺电相区, 极性微区很少, 自发极化强度 P_s 当然很小, 相应的电致应变也就很小; 而对于 0.90PMN-0.10PT 陶瓷来说, T_m 为 40℃, 在室温下, 它的极性微区较多, 而顺电微区较少, 此时 P_s 增大, 并且极性微区的体积不大, 极性微区转向容易, 因此, 相应的电致应变为最大; 对于 0.80PMN-0.20PT 陶瓷来说, T_m 为 90℃, 在室温下, 它的极性微区体积变大, 虽然 P_s 增大了, 但由于极性微区之间的相互作用增强了, 使得极性微区转向困难, 因此相应的电致应变变化不大。另一方面, 由于 PT 的 P_s 很大, 随着 PT 含量的增加, PMN 基陶瓷的 P_s 也相应增大, 因此, 电致应变在室温下呈上升趋势。

2.2 电致应变温度稳定性

由于电致应变与介电常数呈平方关系 ($S = Q\epsilon^2 E^2$), 而介电常数随温度变化, 因此电致应变也会随温度变化, 所以室温下的电致应变并不是它们的最大电致应变。图 2 给出了 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.18, 0.20$) 陶瓷电致应变 (1200V/mm) 随温度变化的曲线。

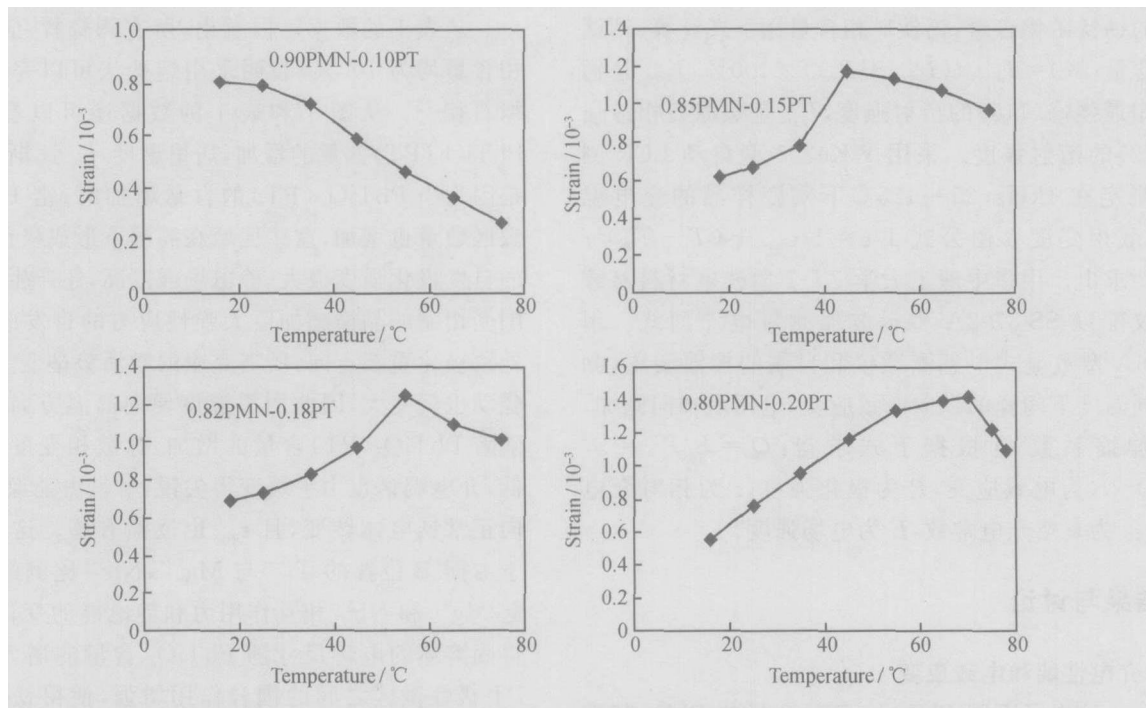


图 2 在 1200V/mm 电场下 $(1-x)$ PMN- x PT ($x = 0.1, 0.15, 0.18, 0.20$) 陶瓷电致应变与温度的关系

Fig. 2 Temperature dependence of the electric field induced strain of $(1-x)$ PMN- x PT ($x = 0.1, 0.15, 0.18, 0.20$) driving field up to 1200V/mm

由图 2 可以看出, 四个陶瓷样品的电致应变值随温度的变化很大, 每个样品都有一个最大的电致应变 S_{\max} 对应的温度 $T_{s \max}$, 在 $T_{s \max}$ 以上电致应变 S 随温度的升高而降低, 在 $T_{s \max}$ 以下电致应变 S 随温度的降低而下降, 表明它们的温度稳定性很差。还可以看出, 每个陶瓷样品的最大电致应变值 S_{\max} 所处的温度 $T_{s \max}$ 低于它们的 T_m 温度约 20℃ 左右, 这与文献[8]在研究 0.9PMN-0.10PT 时的结果是一致的。这是因为, 在 $T_{s \max}$ 温度时, 陶瓷样品的极性微区和顺电相共存, 极性微区较多, 但体积不大, 极性微区很容易取向, 因此在电场的作用下, 表现出大的电致应变。当低于 $T_{s \max}$ 温度时, 由于极性微区的体积增大, 顺电相的体积减小, 极性微区之间的相互作用增强, 使得极性微区转向困难, 造成应变降低。相反, 当高于 $T_{s \max}$ 温度时, 由于极性微区的体积减小了, 顺电相的体积增大了, 使得极性微区的数量减少, 也使得应变降低了。这个 $T_{s \max}$ 温度与去极化温度 T_d 接近^[8]。

为了进一步说明 PT 含量对 PMN 基陶瓷电致应变性能的影响, 用 $T_{s \max}$ 下的最大应变 S_{\max} 对 PT 含量 x 作图, 如图 3 所示。

从图 3 可以清楚地看出, 随着 PT 含量的增加, PMN 基陶瓷的电致应变逐渐增大。这是因为在 $T_{s \max}$ 温度时, 极性微区的转向难易程度都相近, 因此应变的大小主要取决于极性微区的数量。随着 PT 含量的增

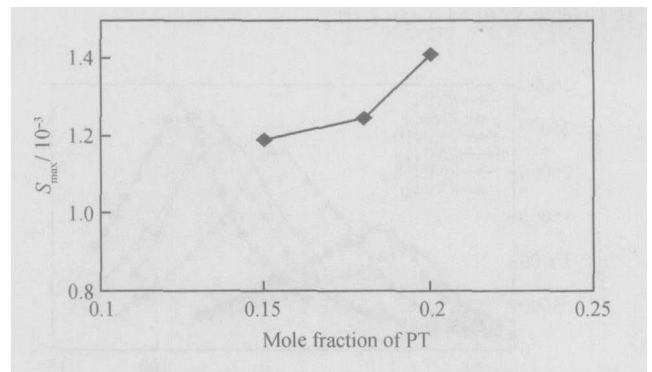


图 3 PT 含量对 $(1-x)$ PMN- x PT 陶瓷电致应变的影响

Fig. 3 Influence of PT content on dielectric strain for $(1-x)$ PMN- x PT ceramics

加, PT 极性微区的数量也逐渐增加, 而 PT 极性微区本身具有很高的自发极化强度(在室温下, 四方单晶的 P_s 达到 0.75C/m^2), 因此, PT 极性微区的数量越多, PMN 基陶瓷的电致应变就越大, 其电致应变达到了 0.1% 以上, 对于 0.8PMN-0.20PT 陶瓷来说, S_{\max} 高达 1.41×10^{-3} , 十分有利于应用。

2.3 电滞回线

图 4 为室温下拍摄的上述六个陶瓷样品 $(1-x)$ PMN- x PT 的电滞回线。

从图 4 可以看出, 在室温下, 随着 PT 含量的增加, PMN 基陶瓷的滞后性逐渐增强, 表明剩余极化增

加、矫顽场升高。这是因为随着 PT 含量的增加, 以 PT 为主的微区浓度与线度都将增加^[6], 这将直接导致增强了极性微区之间耦合, 且 PT 含量增加所导致

的居里点的上升使室温条件下的样品的极性微区的体积更大, 这一切使极化微区反转定向更为困难, 消耗的能量大为增加, 即表现为滞后性明显增强。

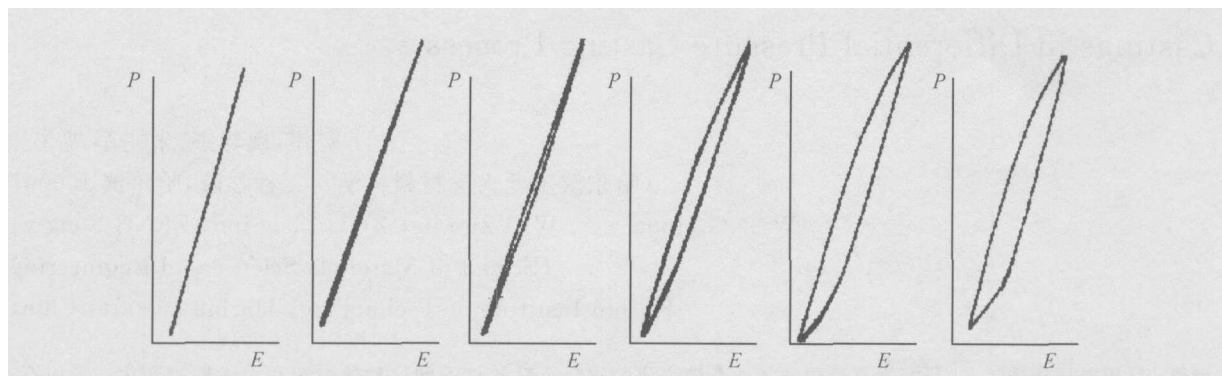


图4 $(1-x)$ PMN- x PT 陶瓷样品的电滞回线

Fig. 4 Electrical hysteresis loop of $(1-x)$ PMN- x PT

3 结论

(1) 随着 PT 含量的递增, $(1-x)$ PMN- x PT 陶瓷的居里温度 T_m 逐渐升高, 弥散相变度 δ 逐渐下降, 介电常数峰值逐渐上升。

(2) $(1-x)$ PMN- x PT 陶瓷随 PT 含量的增大, 电致应变逐渐增大, 且具有较大的电致应变, 最大应变达 0.1% 以上。 $(1-x)$ PMN- x PT 陶瓷的电致应变温度稳定性很差, 其最大应变值的温度 T_{smax} 比 T_m 低约 20℃ 左右。当 $x = 0.10$ 时, 在室温下 $(1-x)$ PMN- x PT 陶瓷显示出大的电致应变。

(3) $(1-x)$ PMN- x PT 陶瓷随 PT 含量的增大, 滞后性也逐渐增大。

参考文献

- [1] UCHINO K. Electrostrictive actuator: materials and application [J]. Am Ceram Soc Bull, 1986, 65(4): 647- 652.
- [2] JOE KELLY, MARK LEONARD, CHUTIMA TANTIGATE, et al. $(1-x)$ $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ ceramics [J]. J Am ceram Soc, 1997, 80(4): 957- 964.
- [3] CHOIS W, SHROUT T R, JONG S J, et al. Dielectric and pyroelectric properties in the PMN-PT system [J]. Ferroelectrics, 1989, 100: 29- 38.

- [4] ZHAO J, ZHANG Q M, KIM Z, et al. Electromechanical properties of relax or ferroelectric lead magnesium niobate lead titanate ceramics [J]. Jpn, J Appl, 1995, 34 (Phys, Part 1, 10): 5658- 5663.
- [5] 高峰, 屈绍拔, 杨祖培, 等. PZN 基复相陶瓷介电性能和电致伸缩性能的研究 [J]. 无机材料学报, 2001, 16(2): 331- 336.
- [6] PARK J H, KIM B K, PARK S J. Electrostrictive coefficients of 0.9 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -0.1 $PbTiO_3$ relax or ferroelectric ceramics in the Ferroelectricity-Dominated temperature range [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(2): 430- 434.
- [7] YANG Z u pei, QU Sha o bo, TIAN Chang sheng. Effect of excess PbO or MgO and purity of MgO on phase structure and dielectric properties of PMN-PT ceramics prepared by MSS [J]. J Mater Sci Lett, 2000, 19: 1743- 1746.
- [8] PARK J H, KIM B K, PARK S J. Electric-field induced strains and pyroelectric coefficients in lead Magnesium Niobate lead titanate solid solutions [J]. Materials Research Bulletin, 1995, 30 (4): 435- 441.

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2000C03)

收稿日期: 2003-12-29; 修订日期: 2004-09-20

作者简介: 杨祖培(1964-), 女, 博士后, 教授, 主要从事新型功能材料的研究, 联系地址: 陕西省西安市陕西师范大学化学与材料科学学院(710062)。

(上接第 13 页)

- [4] GRISON J and REMY L. Fatigue failure probability in a powder metallurgy ni base superalloy [J]. Engineering Fracture Mechanics, 1997, 57(1): 41- 55.

收稿日期: 2003-10-13; 修订日期: 2004-09-25

作者简介: 曾燕屏(1963-), 女, 副研究员, 博士, 主要从事材料组织与

结构方面的研究工作。从事过半导体器件引线质量控制与断裂机理的研究及推广应用、材料的应力腐蚀与氢脆、快中子反应堆中结构材料的辐照损伤和性能、外部约束对面心立方材料形变性质的影响、夹杂物对航空发动机轴类超高强度钢疲劳行为的影响等课题的研究, 联系地址: 北京科技大学高温合金研究室(100083)。