

PMN 基复相弛豫铁电陶瓷电致应变及其温度稳定性的研究

Electrostrictive Properties and Temperature Stability of
Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-based Composite
Relaxor Ferroelectric 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: 用熔盐法制备的不同居里温度的 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 基陶瓷预烧粉体和烧结粉体为初始高、低温组元, 采用混合烧结法制备出 PMN 基弛豫铁电复相陶瓷, 研究了 PMN 基复相陶瓷的介电性能和电致伸缩性能及其温度稳定性。结果表明: 采用烧结粉体制得的复相陶瓷不仅具有较大的介电常数(室温介电常数为 8368)和电致应变 2.8×10^{-4} , 而且在 $-10 \sim +70^\circ\text{C}$ 范围内温度稳定性也较好。

关键词: PMN 基复相陶瓷; 介电性能; 电致应变; 温度稳定性

中图分类号: TN304.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)09-0016-03

Abstract: The high and low cure temperature T_m component Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-based ceramic powders were prepared by molten salt synthesis using mixtures of NaCl-KCl salt. The composite ceramics used with PMN-based ferroelectric relaxors were prepared by mixed sintering method. The dielectric, electrostrictive properties and temperature stability were investigated. The results indicate that the ceramics not only has excellent dielectric($\epsilon_{50^\circ\text{C}}$ is 8368) and electrostrictive properties (S is 2.8×10^{-4}), but also has better temperature stability from -10°C to $+70^\circ\text{C}$.

Key words: PMN-based composite ceramics; dielectric property; electrostriction; temperature stability

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 基 (简称 PMN 基) 陶瓷是近年来广泛研究和迅速发展的一种新型功能陶瓷, 由于它们具有大的电致伸缩效应及小的电致应变滞后, 回零性和重现性好等特点, 是重要的电致伸缩材料, 在微位移器、致动器、机敏材料与器件等方面有广阔的应用前景^[1]。

随着对温度稳定型精密微位移器、致动器等需求的日益剧增, 对 PMN 基陶瓷的电致应变的研究已成为热点, 国内外已有不少报道^[2-5], 主要集中在某个特定的组分, 如 0.90PMN-0.10PT 等以及 PT, BT 含量对 PMN 基陶瓷电致应变的影响规律, 但对它们的温度稳定性的研究较少^[6]。由于弛豫铁电陶瓷的电致应变主要与电致伸缩系数和介电常数的平方有关, 而介电常数与温度有很强的相关性, 因此改善弛豫铁电陶瓷的电致应变及其温度稳定性, 实际上是改善材料的介电性能, 使材料在一定的温度范围内具有大而平坦的介电常数, 才能满足实际工程的需要。

本工作采用能够弥补二次合成法缺点的熔盐法^[7]制备高、低相 PMN 基陶瓷粉体, 然后采用混合烧结技术制备 PMN 基弛豫铁电复相陶瓷, 详细研究了 PMN 基复相弛豫铁电陶瓷介电性能和电致应变以及温度稳定性, 以期能获得具有优异温度稳定性且兼具良好的电致伸缩性能的 PMN 基复相弛豫铁电陶瓷, 从而能够满足实际工程应用的要求, 为精密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

在 PMN 基体系中, 选 T_m 为 75°C 组成 0.82PMN-0.18PT 作为高温组元 (记为 MHTC), 选 T_m 为 -30°C 组成 0.90PMN-0.10BT 作为低温组元 (记为 MLTC)。按 MHTC 和 MLTC 的化学计量比将分析

纯的 PbO, MgO, Nb₂O₅, BaCO₃, TiO₂ 和氯化物熔盐 (NaCl+KCl) 混合进行湿料球磨 12h, 湿料烘干后在 750 °C 下预烧 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 MHTC 和 MLTC 预烧粉体。将预烧粉体置于刚玉坩埚中, 压密实, 于 1000 °C 烧结 1h, 取出, 在球磨罐中磨成细粉, 即得烧结粉体, 记为 SHTC 和 SLTC。然后分别按 0.45 MLTC-0.55 MHTC (简称 MF) 和 0.45SLTG-0.55SHTC (简称 SF) 组成配料混合, 经 PVA (聚乙烯醇) 造粒, 干压成型, 制成圆片, 在 500 °C 除去粘合剂, 将圆片置于密封的刚玉坩埚中, 分别于 1200 °C 烧结 2h, 烧成 MF 和 SF 复相陶瓷。为了防止 PbO 的挥发, 在坩埚中采用适量 PbO·ZrO₂ 填料来密封。烧成的陶瓷试样被覆银电极, 用于测定不同温度下的介电性能和电致应变。

1.2 性能测试

采用 WK4225 型自动 LCR 测试仪测定在 1kHz, 25~125 °C 下陶瓷样品的介电温谱。用 DGS-6A 型数显式电感测微仪和自制的控温装置测量室温和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: $Q = S/P^2 = S/(\epsilon_0 \epsilon_r E)^2$, 式中: 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

图 1 给出了 0.82PMN-0.18PT 高温组元 (记为 MHTC) 和 0.90PMN-0.10BT 低温组元 (记为 MLTC) 的介电温谱。

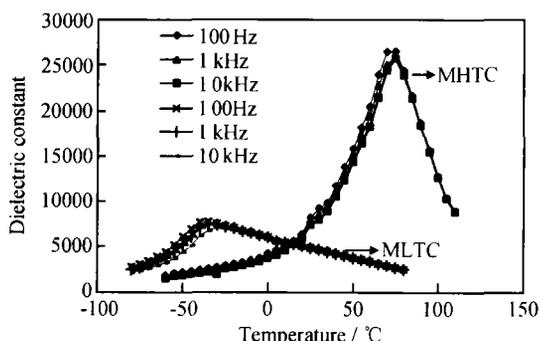


图 1 PMN 基高、低温组元的介电温谱 (1200 °C, 1h)

Fig. 1 Temperature vs dielectric constant of high and low temperature constituents for PMN-based ceramics

从图 1 可以看出, 无论是 MHTC, 还是 MLTC 陶瓷试样的介电温谱, 都随着测试频率的增大, 介电常数减小, 居里温度 T_m 向高温方向移动, 表现出频率色散这一弛豫铁电体的特征; MHTC 和 MLTC 的居里

温度分别为 75 °C 和 -30 °C, 对应的最大介电常数为 26018 和 7405 (1kHz)。由此可见, 这两种 PMN 基陶瓷的介电常数随温度变化很大, 即温度稳定性都很差。

图 2 分别给出了在 1200 °C, 2h 烧结条件下制得 MF 和 SF 复相陶瓷的试样在 1kHz 下测定的介电温谱, 表 1 为其介电性能的典型数值。

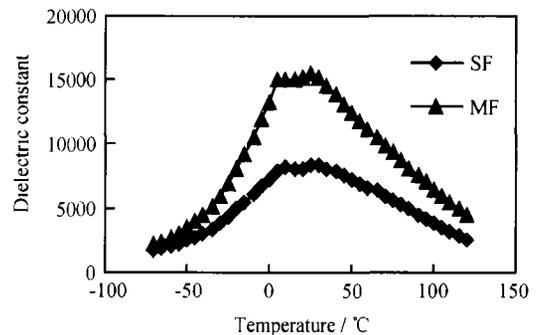


图 2 SF 和 MF 复相陶瓷的介电温谱

Fig. 2 Temperature vs dielectric constant for SF and MF composite ceramics

表 1 MF 和 SF 复相陶瓷的介电性能

Table 1 Dielectric properties of SF and

MF composite ceramics

Com position	Density/ (g · cm ⁻³)	$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$	$\epsilon_{75^\circ\text{C}}$	$\epsilon_{20^\circ\text{C}}$	Brooding temperature/ °C
MF	7.513	13379	7862	8403	0~ + 45
SF	7.210	8368	5655	4937	- 10~ + 70

由图 2 的介电温谱和表 1 的数据可以看出, 复相陶瓷的介电温谱上出现了双介电峰, 而且介电曲线在较宽广的温度范围内变化相当平坦, 表现出优良的温度稳定性。并且对于采用预烧粉体和烧结粉体制得的 MF 和 SF 复相陶瓷样品来说, 在相同的烧结温度下, SF 复相陶瓷样品的室温介电常数达到 8368, 且介电温度稳定性要好得多, 介电峰在 -10~ + 70 °C 宽广温度范围内变化比较平坦, 表现出优异的温度稳定性。这是由于烧结粉体的活性低, 在烧结过程中, 离子的互扩散速度慢, 容易保持两相共存, 获得复相陶瓷所致。同时, 从它们的密度数据可以看出, 正是烧结粉体的活性降低, 烧结成陶瓷的气孔率略有增大, 表观密度降低, 致密性略微变差, MF 和 SF 复相陶瓷样品的相对密度分别是 96.5% 和 93.5%。

2.2 电致应变及其温度稳定性

图 3 和图 4 分别给出了在 1200 °C, 2h 烧结条件下制备的 MF 和 SF 复相陶瓷在室温下电致应变与电场强度的关系以及在 1200V/mm 电场下电致应变随温

度的变化曲线。

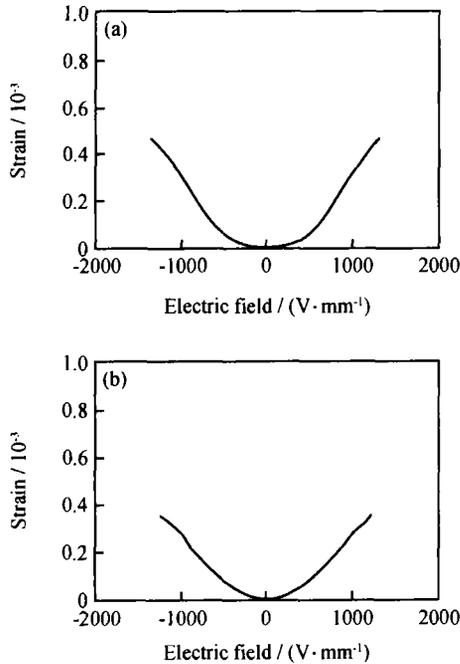


图3 室温下 MF (a) 和 SF (b) 复相陶瓷的纵向电致应变
Fig. 3 The longitudinal electrostrictive strain for MF (a) and SF (b) composite ceramics at room temperature (25°C)

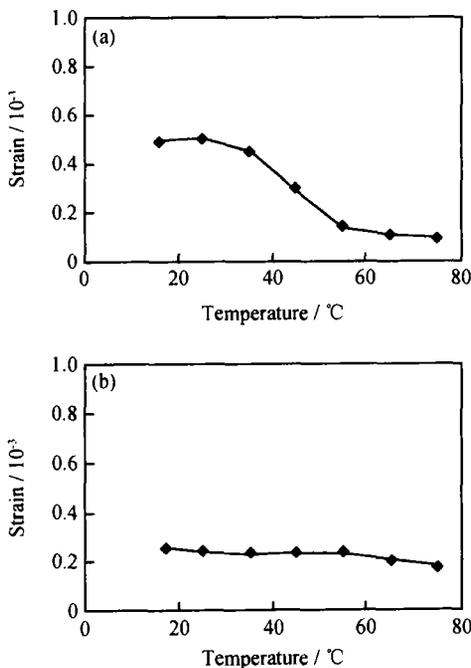


图4 在 1200V/mm 电场下 MF (a) 和 SF (b) 复相陶瓷电致应变与温度的关系

Fig. 4 Temperature dependence of the electric field induced strain of MF (a) and SF (b) driving field up to 1200V/mm

由图3和图4可以看出,室温下MF和SF复相陶瓷的电致应变随电场的增大而增大,当电场强度为

1200V/mm时, MF的应变高达 5.0×10^{-4} 。MF的电致应变要比SF的应变(2.8×10^{-4})大,这是因为MF的介电常数要比SF的介电常数大得多。从公式 $S = Q \epsilon^2 E^2$ 可以看出, ϵ 愈大, S 愈大,介电常数的温度稳定性越好,其电致应变的温度稳定性也越好。图4正好说明了这点, MF的电致应变温度稳定性很差,而SF的电致应变温度稳定性相当好。这是因为MF的介电峰只拓宽到 $-5 \sim +45^\circ\text{C}$,根据PMN基陶瓷的电致应变研究,电致应变的 T_{smax} 总是低于 T_m ,因此MF的电致应变的最大值出现在室温以下,并且随温度的升高,电致应变逐渐下降。而SF的介电峰拓宽到 $-10 \sim +70^\circ\text{C}$,介电常数在这个温度范围内变化很平坦,因此在很宽的温度范围内电致应变变化很小,表现出非常好的温度稳定性。

3 结论

(1) 不论是高温组元0.82PMN-0.18PT陶瓷,还是低温组元0.90PMN-0.10BT陶瓷,其介电常数随温度变化很大,因此它们的温度稳定性很差,不能满足实际工程的应用要求。

(2) 用高低温组元制得的复相陶瓷MF和SF,其介温曲线上出现了双介电峰,且介温曲线在较宽广的温度范围内变化相当平坦,表现出优良的温度稳定性;尤其是SF复相陶瓷,其室温介电常数达到8368,在 $-10 \sim +70^\circ\text{C}$ 宽广温度范围内介电温谱比较平坦,表现出优异的温度稳定性。

(3) 复相陶瓷MF和SF的电致应变随电场的增大而增大,当电场强度为1200V/mm时, MF和SF的电致应变高达 5.0×10^{-4} 和 2.8×10^{-4} ,表现出优异的电致伸缩性能;而且SF的电致应变温度稳定性相当好,因此, SF复相陶瓷在 $-10 \sim +70^\circ\text{C}$ 宽广温度范围内具有平坦的介温曲线,大的电致应变,优异的温度稳定性,能够满足一定的实际工程应用要求。

参考文献

- [1] HARUMI TAKAGI, KOICHIRO SAKATA, TADASHI TAKENAKA. Electrostrictive properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based relaxor ferroelectric ceramics [J]. Jpn J Appl Phys, 1993, 32 (9B): 4280-4283.
- [2] ZHAO J, ZHANG Q M, KIM N, et al. Electromechanical properties of relax or ferroelectric lead magnesium niobate-lead titanate ceramics [J]. Jpn J Appl Phys, 1995, 34(10): 5658-5663.
- [3] KUMAR U, CROSS L E, HALLIYAL A. Pyroelectric and electrostrictive properties of $(1-x-y)\text{PZN}-x\text{BF}-y\text{PT}$ ceramics solid solutions [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(8): 2155-2164.

离子单独掺杂时的发射强度的 3 倍, 此现象可归结于 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在 β -BaB₂O₄ 纳米颗粒中形成了复合发光中心。Cu²⁺ 离子是一种非常关键的过渡金属离子, 它对于许多稀土离子和过渡金属离子而言是有效的敏化剂。在 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 共同掺杂的 β -BaB₂O₄ 样品中, β -BaB₂O₄ 基质吸收光子, 电子从价带被激发到导带并被晶体的缺陷吸收, 由于 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 离子复合发光中心的作用, 晶体缺陷重新结合, 从而使更多的空穴被激发, 辐射增加, 从而使 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 共同掺杂样品的发光强度显著增强。

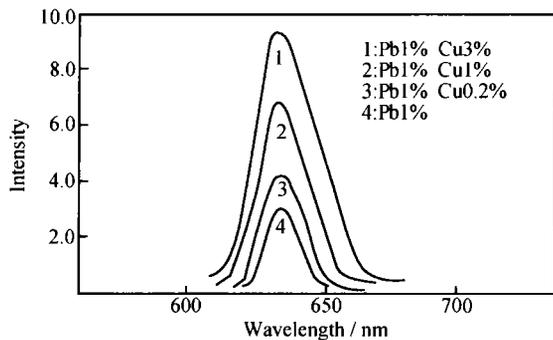


图 4 Cu²⁺ 对 β -BaB₂O₄: Pb²⁺ 的发射强度的影响 (λ_{ex} = 495 nm)

Fig. 4 The influence of Cu²⁺ on the emission intensity of β -BaB₂O₄: Pb²⁺ sample (λ_{ex} = 495 nm)

3 结论

(1) 采用共沉淀法合成了 Cu²⁺, Pb²⁺ 共同掺杂的 β -BaB₂O₄ 纳米发光材料, 颗粒尺度为 45nm。

(2) 在 495nm 光的激发下, β -BaB₂O₄: Pb²⁺ 发射光谱的主要峰值为 630nm, 对应于 Pb²⁺ 的电荷转移跃迁。

(3) Cu²⁺, Pb²⁺ 共同掺杂的 β -BaB₂O₄ 的发射光谱强度被明显增强, 当 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 的浓度分别为 3% 和

1% 时, 其发射强度为 Pb²⁺ 离子单独掺杂时的发射强度的 3 倍, 此现象可归结为 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 在 β -BaB₂O₄ 中所形成的复合发光。

参考文献

- [1] FRAGOSO W D, DONEGA C D M, LONGO R L. Luminescence and energy transfer in La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃: M³⁺ glasses [J]. Journal of Luminescence, 2003, 105: 97- 103.
- [2] DURMANOV S T, KUZMIN O V, KUZMICHEVA G M, et al. Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers[J]. Optical Materials, 2001, 18: 243- 284.
- [3] LEONYUK N I. Structural aspects in crystal growth of anhydrous borates[J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 174: 301- 307.
- [4] FOLKERTS H F, ZUIDEMA J, BLASSE G. The luminescence of Pb²⁺ in lead compounds with one-dimensional chains[J]. Solid State Communications, 1996, 99(9): 655- 658.
- [5] FOLKERTS H F, BLASSE G. Two types of luminescence from Pb²⁺ in alkaline-earth carbonates with the aragonite structure[J]. Journal of Physics Chemical Solids, 1995, 57(3): 303- 306.
- [6] YING P, LÜ M K, XU D, et al. Sensitized luminescence from sol-gel derived SrAl₂O₄ co-doped with Cu²⁺ and Dy³⁺ [J]. Materials Science and Engineering, 2003, 64: 33- 36.
- [7] FOLKERTS H F, ZUIDEMA J, BLASSE G. Different types of s² ion luminescence in compounds with eulytite structure [J]. Chemical Physics Letters, 1996, 249: 59- 63.
- [8] FABENI P, KRASNIKOV A, NIKL M, et al. Stimulated self-trapped exciton emission in CsI: Pb [J]. Solid State Communications, 2003, 126: 665- 669.
- [9] FOLKERTS H F, HAMSTRA M A, BLASSE G. The luminescence of Pb²⁺ in alkaline earth sulfates [J]. Chemical Physics Letters, 1995, 246: 135- 138.

收稿日期: 2004-12-09; 修订日期: 2005-04-08

作者简介: 邹文国(1969-), 男, 博士研究生, 副教授, 主要从事硼酸盐纳米发光材料的研究, 联系地址: 山东轻工业学院(250014)。

(上接第 18 页)

- [4] 刘咏梅, 温保松. PMN-PT 陶瓷材料的微观结构、介电性能及电致伸缩效应的研究 [J]. 无机材料学报, 1994, 9(1): 117- 121.
- [5] PARK J H, KIM B K, PARK S J. Electrostrictive coefficients of 0.9 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ relaxor ferroelectric ceramics in the ferroelectricity-dominated temperature range [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(2): 430- 434.
- [6] OH J, LEE J, CHO S. Broadening of dielectric constant by a control of compositional fluctuation in (1-x) PMN-xPT system [J]. Ferroelectric, 1994, 158: 241- 246.

- [7] YANG Z P, QU S B, TIAN C S. 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.

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2000C03)

收稿日期: 2004-09-15; 修订日期: 2005-04-11

作者简介: 杨祖培(1964-), 女, 博士后, 教授, 主要从事新型电子功能材料、压电材料等研究, 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)。