

# 氟取代 PMN-PT 陶瓷的制备与性能研究

Research on Preparation and Properties of Fluorine  
Substituted PMN-PT Ceramics

曹林洪<sup>1</sup>, 徐卓<sup>2</sup>, 姚熹<sup>2</sup>, 张瑞明<sup>1</sup>, 李岩<sup>1</sup>

(1 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010,

2 西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049)

CAO Lin-hong<sup>1</sup>, XU Zuo<sup>2</sup>, YAO Xi<sup>2</sup>, ZHANG Rui-ming<sup>1</sup>, LI Yan<sup>1</sup>

(1 School of Material Science and Engineering, Southwest University

of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2 Electronic

Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**摘要:** 以  $\text{PbF}_2$  为氟源, 采用半化学法成功制备了钙钛矿相的 F 取代 PMN-PT 陶瓷。随 F 含量增加, 陶瓷的体积密度增大。与含 F 试样相比, 无 F 试样的晶粒较大, 约  $10\ \mu\text{m}$ , 介电常数峰和介电损耗峰都很尖锐, 而且峰值介电常数异常高, 约 45000, 其电滞回线矩形度高, 剩余极化强度高, 约  $30\ \text{C}/\text{cm}^2$ , 其压电常数较高, 约  $420\ \text{pC}/\text{N}$ ; 但在含 F 试样中, 含摩尔分数 2% F 试样具有较好的显微结构、介电和压电性能。其晶粒约  $2\sim 3\ \mu\text{m}$ , 峰值介电常数约 30000, 剩余极化强度接近  $30\ \text{C}/\text{cm}^2$ , 压电常数约  $380\ \text{pC}/\text{N}$ 。

**关键词:** PMN-PT 陶瓷; 氟取代; 介电性能; 压电性能

中图分类号: O782 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)11-0054-04

**Abstract:** The fluorine substituted PMN-PT ceramics with pure perovskite phase were prepared by semichemical method, and the fluorine came from the raw material  $\text{PbF}_2$ . The density of these ceramics increased with the increase of fluorine contents. For the pure PMN-PT ceramic, the grain size is larger, approximately  $10\ \mu\text{m}$ , and the peaks of dielectric constants and dielectric loss are sharper, and the peak value of dielectric constant is abnormally high, about 45000, and the P-E hysteresis loop is more rectangular, and the remnant polarization is about  $30\ \text{C}/\text{cm}^2$ , and the piezoelectric constant is about  $420\ \text{pC}/\text{N}$ . However, in the samples contained fluorine, the sample with 2% mole fraction of F has better microstructure and dielectric and piezoelectric properties. The grains size is about  $2\sim 3\ \mu\text{m}$ , and the peak value of dielectric constants is about 30000, and the remnant polarization is about  $30\ \text{C}/\text{cm}^2$ , and the piezoelectric constant is about  $380\ \text{pC}/\text{N}$ .

**Key words:** PMN-PT ceramics; fluorine substituted; dielectric property; piezoelectric property.

PMN-PT 陶瓷与 PZT 陶瓷一样可以通过离子取代来改善其性能, 而且研究最多的都是阳离子取代, 如形成 Pb 空位的 A 位高价阳离子 ( $\text{La}^{3+}$ ) 或 B 位高价阳离子 ( $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  和  $\text{W}^{6+}$  等) 的取代, 以及形成氧空位的 A 位低价阳离子 ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  等) 或 B 位低价阳离子 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  等) 取代<sup>[1,2]</sup>, 还有两个阳离子的补偿取代, 如 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) 的 B 位复合取代<sup>[3,4]</sup>。其中形成 Pb 空位的取代使陶瓷性质变软, 即介电常数增大, 高的介电损耗, 低的机械品质因素, 高的机电耦合系数, 低的矫顽场, 高的体积电阻率以及异常小的老化效应等; 而形成氧空位的取代使陶瓷性质变硬, 即介电常数较低, 介电损耗很低, 使电阻率下降, 高的机

械品质因素, 高矫顽场, 极化困难等<sup>[1]</sup>。形成 Pb 空位的取代除了阳离子取代外, 阴离子取代也可以实现, 如  $\text{F}^-$  取代  $\text{O}^{2-}$ 。在 PZT 陶瓷中, 已有阴离子  $\text{F}^-$  取代<sup>[5]</sup> 以及阳离子 ( $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Mn}^{2+}$ ) 与阴离子  $\text{F}^-$  复合补偿取代<sup>[6~9]</sup> 的相关研究报道, 而在 PMN-PT 陶瓷中的相关研究还没有报道。而在 PMN-PT 陶瓷添加  $\text{LiF}$  的研究中, 多方面证实其性能的提高的根本原因就是阳离子  $\text{Li}^+$  与阴离子  $\text{F}^-$  复合取代的结果<sup>[10~13]</sup>, 因此, 本工作主要研究氟取代 PMN-PT 陶瓷的介电和压电性能。

## 1 实验方法

以 F 取代  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.68}\text{Ti}_{0.32}]\text{O}_3$  [PMNT]

中的 O, 而 F 由  $\text{PbF}_2$  形式引入, 因此, 假设掺入  $x \text{ mol}$   $\text{PbF}_2$ , 则其化学计量组成的化学式为:

$$\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.68}\text{Ti}_{0.32}]\text{O}_{3-2x}\text{F}_{2x} \quad (1)$$

F 取代 PMN-PT 陶瓷的  $\text{PbF}_2$  添加量及试样编号见表 1。采用半化学法<sup>[14]</sup> 制备陶瓷, 即以化学纯的  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  为原料, 按(1)式的化学计量配比以及表 1 的  $\text{PbF}_2$  添加量称量, 在乙醇中直接球磨混合均匀, 然后在  $800^\circ\text{C}$  2 h 预烧得到预烧粉体, 加入 PVA 造粒, 成型为  $12 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  的小圆柱, 在  $600^\circ\text{C}$  2 h 排粘, 然后在  $1250^\circ\text{C}$  3 h 烧结成瓷。所有陶瓷颜色为浅黄色, 说明陶瓷没有变硬, 陶瓷烧结线收缩率都为 16% 左右。陶瓷试样切割成 0.5 mm 厚的薄圆片后, 两面涂覆低温银浆,  $550^\circ\text{C}$  30 min 烧制成银电极, 在 80 的硅油中以  $3 \text{ kV/mm}$  的直流电场极化 20 min, 极化后试样静置 24h 后进行压电性能测试。

采用梅特勒电子天平并根据阿基米德法测试烧结后样品的密度; 采用 D/Max-2400 X 射线衍射仪, 并选用 Cu K 射线, 分析试样的物相组成; 采用 AMRAY-1000B 型扫描电镜( SEM ) 观察试样断口; 采用由计算机控制的 HP4284A 型精密 LCR 仪和高温电阻加热炉组成的介电温谱测试系统测试试样的介电常数和介电损耗随温度和频率变化的曲线, 测试温度范围为室温到  $250^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $3^\circ\text{C/min}$ , 测试频率为 0.1~1000 kHz, 测试电压为 1 V; 采用中国科学院声学研究所生产的 ZJ-3A 型准静态  $d_{33}$  测试仪测定试样的压电常数  $d_{33}$ ; 采用 TF ANALYZER 2000 和 TREK 610D MTI2000 Fotonic Sensor 测定试样的  $P-E$  电滞回线。

表 1 F 取代 PMN-PT 陶瓷的  $\text{PbF}_2$  添加量及试样编号

Table 1 The contents of  $\text{PbF}_2$  and the sample name for fluorine substituted PMN-PT ceramics

Number	PMF-1	PMF-2	PMF-3	PMF-4
$\text{PbF}_2$ content ( $x \text{ mol}$ )	0	0.005	0.01	0.02
F content( $2x \text{ mol}$ )	0	0.01	0.02	0.04

2 结果与讨论

2.1 F 取代 PMN-PT 陶瓷的体积密度和相组成

图 1 为 F 取代 PMN-PT 陶瓷试样的体积密度。从中可看出随 F 含量增加, 试样体积密度由  $7.75 \text{ g/cm}^3$  左右增加到  $7.85 \text{ g/cm}^3$  左右, 这主要是由于 F 含量增加, 即  $\text{PbF}_2$  含量增加, 而  $\text{PbF}_2$  摩尔质量比  $\text{PbO}$  的大, 从而使其体积密度增大。所有试样的体积密度

都大于理论密度的 97%, 所以试样都很致密。

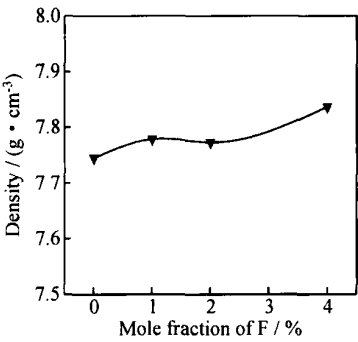


图 1 F 取代 PMN-PT 陶瓷的体积密度  
Fig. 1 The density of fluorine substituted PMN-PT ceramics

图 2 为 F 取代 PMN-PT 陶瓷的 XRD 图谱。从中可看出所有陶瓷试样相组成均为纯钙钛矿相, 无任何杂相出现, 而且其相结构为假立方结构(三方结构)。随 F 含量增加, 衍射峰没有发现偏移。

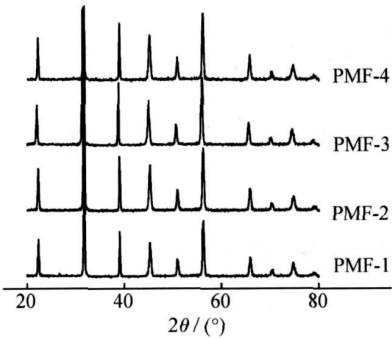


图 2 F 取代 PMN-PT 陶瓷的 XRD 图谱  
Fig. 2 The XRD patterns of fluorine substituted PMN-PT ceramics

2.2 F 取代 PMN-PT 陶瓷的显微结构

图 3 为 F 取代 PMN-PT 陶瓷的 SEM 照片。从中可看出无 F 试样( PMF-1 ) 的晶粒很大, 大晶粒约  $10 \mu\text{m}$ , 晶间存在少量未排除的气孔, 陶瓷断裂主要表现为穿晶断裂与沿晶断裂并存, 说明陶瓷晶粒间结合紧密。这主要是由半化学法合成的预烧粉体具有很高的烧结活性, 从而在陶瓷烧结时促进其烧结和晶粒长大。而含 F 试样中添加 2% (摩尔分数, 下同) F 的试样( PMF-3 ) 具有较大晶粒, 约  $3 \mu\text{m}$ , 有少许穿晶断裂出现, 而其余两个含 F 试样晶粒较小, 约  $1\sim 2 \mu\text{m}$ 。所有含 F 试样的晶粒较均匀, 结合致密, 气孔较少, 因此, 采用半化学法在  $1250^\circ\text{C}$  制备 PMN-PT 陶瓷, F 取代抑制了晶粒长大。

2.3 F 取代 PMN-PT 陶瓷的介电性能

图 4a~ d 为 F 取代 PMN-PT 陶瓷的介电温谱, 从中可看出: 无 F 试样( PMF-1 ) 的介电常数峰和介电损

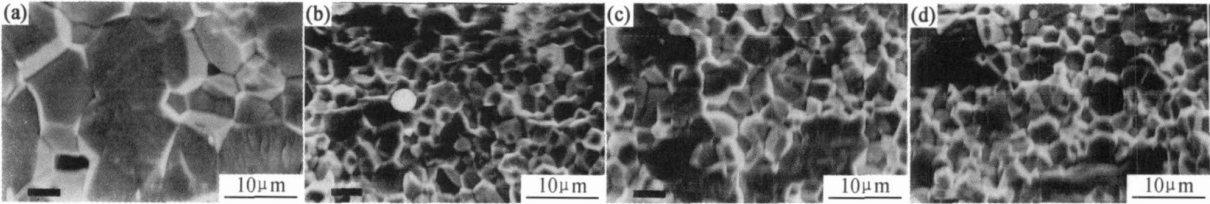


图 3 F 取代 PMN-PT 陶瓷的显微结构 (a)PMF-1; (b)PMF-2; (c)PMF-3; (d)PMF-4

Fig. 3 The microstructure of fluorine substituted PMN-PT ceramics  
(a) PMF-1; (b) PMF-2; (c)PMF-3; (d) PMF-4

耗峰都很尖锐, 而且没有频率弥散, 说明其弛豫性很弱, 接近于正常铁电体。而含 F 试样随 F 含量增加, 介电常数峰和介电损耗峰逐渐展宽, 频率弥散也逐渐增强, 说明其弛豫性增强。图 4e 为 1kHz 条件下 F 取代 PMN-PT 陶瓷的介电温谱, 从中可看到无 F 试样的

介电常数峰异常高, 其峰值介电常数达 45000 左右, 与 PMNT 单晶峰值介电常数接近, 这主要是由于它具有大晶粒的致密结构, 从而使其具有异常高的峰值介电常数。而含 F 试样中, PMF-3 试样也具有较高的峰值介电常数, 其值约 30000 左右, 而另外两个含 F 试样

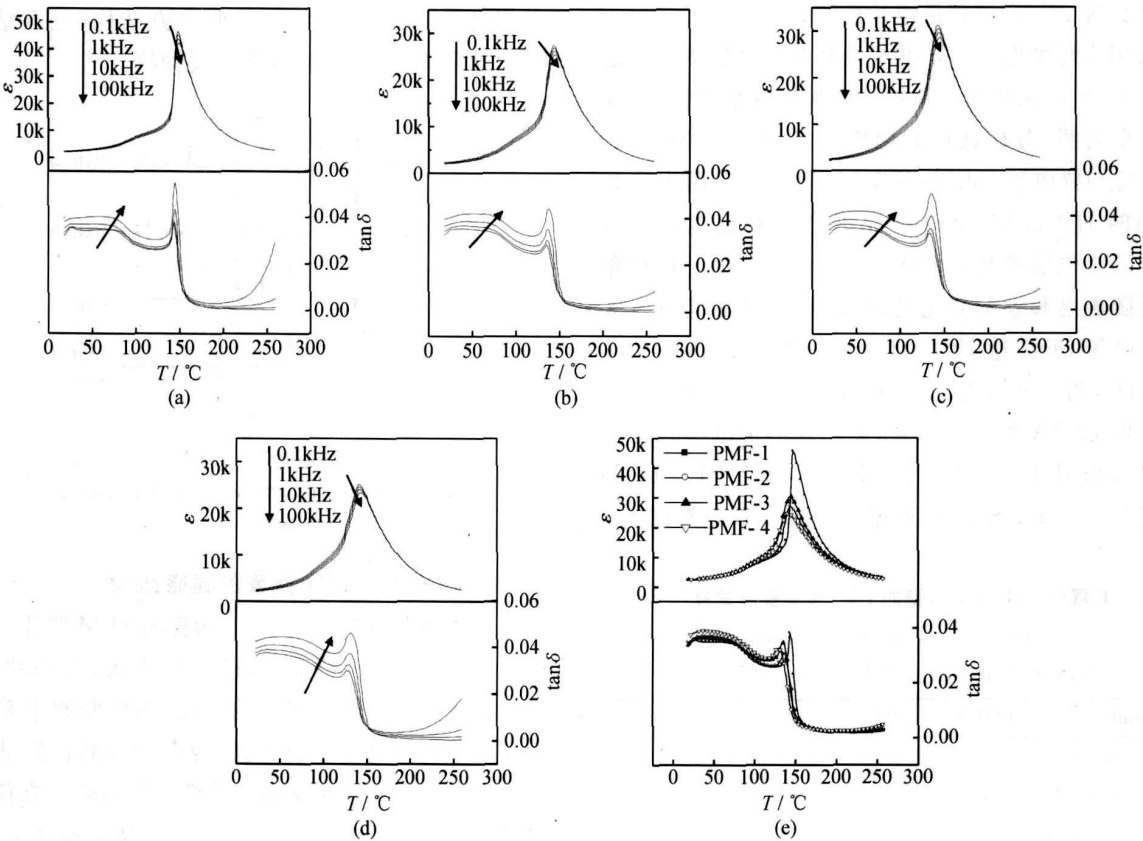


图 4 F 取代 PMN-PT 陶瓷的介电温谱 (a) PMF-1; (b) PMF-2; (c) PMF-3; (d) PMF-4; (e) 1kHz

Fig. 4 Temperature dependence of  $\epsilon'$  and  $\tan \delta$  at different frequencies for fluorine substituted PMN-PT ceramics (a) PMF-1; (b) PMF-2; (c) PMF-3; (d) PMF-4; (e) 1kHz

的峰值介电常数接近, 约为 25000 左右, 这都与其相对应的晶粒大小密切相关。而且从中也可以看出随 F 含量增加, 介电常数峰值温度略有下降。

2.4 F 取代 PMN-PT 陶瓷的压电性能

图 5 为 F 取代 PMN-PT 陶瓷的电滞回线, 从中可

看出所有试样的矫顽场几乎没有变化。在低电场条件下无 F 试样的电滞回线矩形度高, 剩余极化强度大 (约  $30 \text{ C/cm}^2$ ), 而含 F 试样的电滞回线矩形度低, 剩余极化强度小 (约  $16 \text{ C/cm}^2$ ), 见图 5a。说明无 F 试样比含 F 试样更容易极化, 这主要是无 F 试样的晶粒

比含 F 试样晶粒大得多,从而在同样电场条件下,电畴容易转向且同向电畴数目也多。而增大电场强度,无 F 试样的剩余极化强度几乎没什么变化,而含 F 试样的剩余极化强度却提高很大,PMF-3 试样的剩余极

化强度约  $30 \text{ C/cm}^2$ ,但其余两试样的剩余极化强度约  $26 \text{ C/cm}^2$ ,见图 5b。说明含 2% F 的试样比其他两个含 F 试样更容易极化。

图6为F取代PMN-PT陶瓷的压电常数,从中可

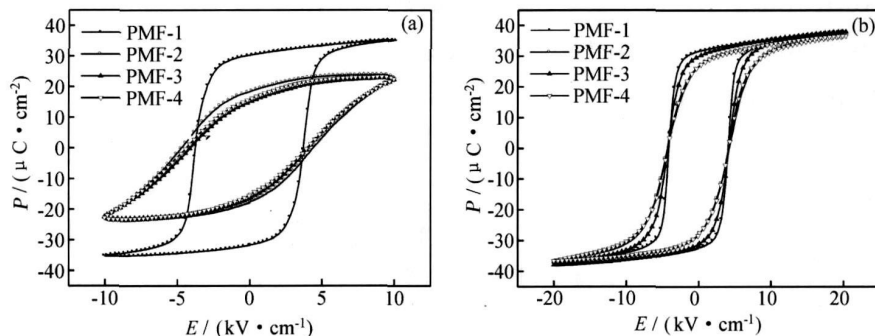


图5 F取代PMN-PT陶瓷的电滞回线 (a)  $E_{\max} = 10 \text{ kV/cm}$ ; (b)  $E_{\max} = 20 \text{ kV/cm}$

Fig. 5 P-E hysteresis loops of fluorine substituted PMN-PT ceramics (a)  $E_{\max} = 10 \text{ kV/cm}$ ; (b)  $E_{\max} = 20 \text{ kV/cm}$

看出无 F 试样具有最大的压电常数,约  $420 \text{ pC/N}$ 。在含 F 试样中,含 2% F 的 PMF-3 试样的压电常数最大,约  $380 \text{ pC/N}$ ,其余两试样的压电常数均较小,这也是由其显微结构差异造成的。

(3)但在含 F 试样中,含 2% F 试样具有较好的显微结构、介电和压电性能,其晶粒约  $2 \sim 3 \text{ μm}$ ,结构致密,峰值介电常数约 30000,剩余极化强度接近  $30 \text{ C/cm}^2$ ,压电常数约  $380 \text{ pC/N}$ 。

#### 参考文献

- [1] JAFFE B, COOK W R JR, JAFFE H. Piezoelectric ceramics [M]. Academic Press, 1971. 林声和译. 压电陶瓷[M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] CHEN Y H, HIROSE S, VIEHLAND D, et al. Doping effects in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics for high power transduction application [J]. Mat Res Soc Symp Proc, 2000, 604: 215–220.
- [3] TANASOIU C, DIMITRIU E, MICLES C. Effect of Nb, Li doping on structure and piezoelectric properties of PZT type ceramics [J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19: 1187–1190.
- [4] 鲍亚华, 陈昂, 韩家平, 等.  $\text{Pb}(\text{Li}_{1/4}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  四元系压电变压器陶瓷材料研究 [J]. 浙江大学学报, 1997, 31 (2): 269–276.
- [5] LUCIEN E, PAUL E, DAVID A, et al. Fluorinated PZT ceramics for power transducers [J]. J Solid State Chem, 1997, 130: 103–109.
- [6] GUIFFARD B, TROCCAZ M. Fluorine-oxygen substitution in MgO-doped lead zirconate titanate ceramics: diffractometric and dielectric studies [J]. J Mater Sci, 2000, 35: 101–104.
- [7] CHERDHIRUNKORN B, HALL D A. The effect of sintering processes on the properties of Mn-F doped PZT ceramics [J]. Integrated Ferroelectrics, 2004, 62: 61–67.
- [8] BOUCHER E, GUIFFARD B, LEBRUN L, et al. Influence of the niobium or fluorine dopant concentration on the properties of Mn-doped lead zirconate titanate ceramics [J]. Jpn J Appl Phys, 2004, 43 (8): 5378–5383.

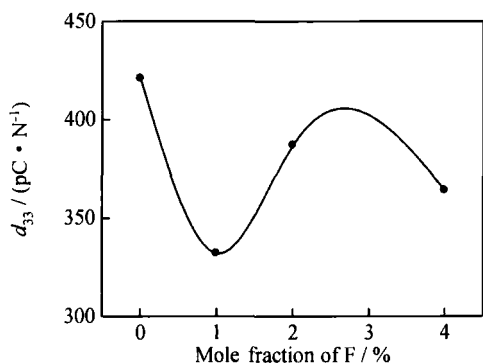


图6 F取代PMN-PT陶瓷的压电常数

Fig. 6 Piezoelectric constants of fluorine substituted PMN-PT ceramics

### 3 结论

(1)以  $\text{PbF}_2$  为氟源,采用半化学法成功制备了钙钛矿相的 F 取代 PMN-PT 陶瓷。随 F 含量增加,陶瓷的体积密度增大。

(2)与含 F 试样相比,无 F 试样的晶粒较大,约  $10 \text{ μm}$ ,晶粒结合紧密,多为穿晶断裂,介电常数峰和介电损耗峰都很尖锐,而且峰值介电常数异常高,约 45000,其电滞回线矩形度高,完全极化所需电场低,剩余极化强度高,约  $30 \text{ C/cm}^2$ ,其压电常数较高,约  $420 \text{ pC/N}$ 。

端发生作用,使裂纹扩展需要的能量增加。当裂纹无法逾越纳米颗粒时,扩展方向将会发生偏转,扩展路径增加,从而降低了裂纹的扩展速率,提高了复合刷镀层的耐磨损性能。

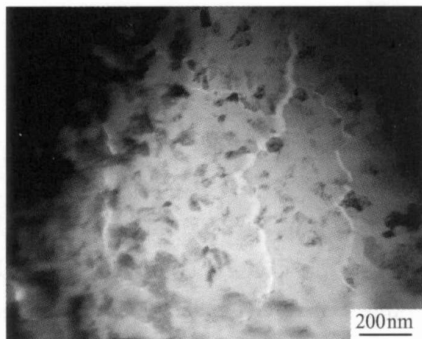


图5 纳米颗粒阻碍复合镀层中裂纹的扩展

Fig. 5 Nano-particle hindering propagation of micro-cracks in the composite coating

## 4 结论

(1) 纳米颗粒复合电刷镀层的抗油润滑沙粒磨损性能是纯镍镀层的 1.3~2.5 倍,其摩擦系数略低于纯镍刷镀层,但是变化量很小。

(2) 弥散分布在复合刷镀层中的纳米颗粒主要通过细化刷镀层组织、弥散强化和阻碍刷镀层中微裂纹的扩展来提高镀层的抗油润滑沙粒磨损性能。

### 参考文献

[1] 徐滨士. 纳米表面工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 200-202.

[2] 蒋斌. 纳米颗粒复合电刷镀镍基镀层的强化机理及其性能研究[D]. 重庆: 重庆大学博士学位论文, 2003.

[3] DEREK VANEK. An update on brush plating[J]. Metal Finishing, 2002, 100 (7): 18-20.

[4] STRAFFORD K N, SU BRAMANIAN C. Surface engineering: an enabling technology for manufacturing industry [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1995, 53 (8): 393-403.

[5] 董世运, 徐滨士, 马世宁. 纳米颗粒复合刷镀层性能研究及其强化机制探讨[J]. 中国表面工程, 2003, (3): 17-21.

[6] 张玉峰. (Ni-P)-纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  微粒复合刷镀工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2001, 23(6): 5-7.

[7] 马亚军, 朱张校, 丁莲珍. 镍基纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末复合电刷镀镀层的耐磨性[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2002, 42(4): 498-508.

[8] MULLER B, FERKEL H.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -nanoparticle distribution in plated nickel composite films[J]. Nano-Structured Materials, 1998, 10 (8): 1285-1288.

[9] 杜忠志, 徐滨士, 董世运等. 颗粒含量对含污染物油润滑条件下纳米复合电刷镀层摩擦学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 26 (6): 98-103.

[10] 张玉峰. 复合刷镀纳米 Ni-ZrO<sub>2</sub> 高温耐磨性的研究[J]. 电镀与涂饰, 2000, 19(4): 18-21.

[11] 胡振峰. 纳米颗粒复合电刷镀液研究及其在装备研究中的应用[D]. 装甲兵工程学院硕士学位论文, 2004.

[12] 周桂如, 马骥, 全永昕. 流体润滑理论[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1990. 250-251.

基金项目: 国防预研基金(51418060105JB3508)

收稿日期: 2006-04-13; 修订日期: 2007-03-10

作者简介: 杨华(1979-), 男, 博士研究生, 研究方向为纳米颗粒复合电刷镀技术研究, 联系地址: 北京市丰台区长辛店杜家坎 21 号院士办(100072)。

(上接第 57 页)

[9] LEBRUN L, GUIFFARD B, AUDIGIER D, et al. Dielectric and piezoelectric properties of (La, Mg, F) and (Mg, Mn, F) doped PZT ceramics under low and high solicitations [J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21: 1357-1360.

[10] CAO L H, YAO X, XU Z, et al. Effect of lithium salts addition on sintering temperature and electrical properties of PMNT ceramics [J]. Integrated Ferroelectrics, 2005, 74: 21-29.

[11] CAO L H, YAO X, XU Z. Dielectric and piezoelectric properties in fluoride doped PMNT ceramics [J]. J Electroceram, 2006 (in press).

[12] CAO L H, YAO X, XU Z, et al. Microstructures and electrical properties of PMNT ceramics doped with lithium fluoride [J]. Integrated Ferroelectrics, 2005, 74: 13-20.

[13] 曹林洪, 姚熹, 徐卓. PMN-PT 弛豫铁电陶瓷的低温烧结与压电性能研究[J]. 稀有金属与材料工程, 2005, 34(增1): 791-794.

[14] 崔斌. 铅系弛豫铁电陶瓷的制备和介电性能的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2002.

基金项目: 国家自然科学基金(50472052)资助项目

收稿日期: 2006-05-15; 修订日期: 2007-04-18

作者简介: 曹林洪(1971-), 男, 副研究员, 博士, 主要从事压电功能材料的研究与开发, 联系地址: 西南科技大学材料科学与工程学院(621010). E-mail: hyclh@yeah.net