

Sm 掺杂增强 PZT 基弛豫型铁电陶瓷压电性能研究

董 昌^{1,2}, 梁瑞虹^{1,3}, 周志勇^{1,3}, 董显林^{1,3}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 锆钛酸铅(PZT)基压电陶瓷是一类应用非常广泛的功能材料, 可应用于水声换能器、压电马达、医疗超声换能器以及声表面波滤波器等。通过改性提高 PZT 基压电陶瓷的压电性能一直是该领域的研究热点。本工作采用传统固相反应法制备了准同型相界(Morphotropic Phase Boundary, MPB)组分的 Sm-0.25PMN-0.75PZT 压电陶瓷, 并对其微观结构以及宏观性能进行了系统研究。研究表明: 引入 Sm³⁺可以增强压电陶瓷的局域结构异质性, 提升介电响应从而提高压电性能。当 Sm³⁺引入过多时, 铁电极化的长程连续性被大面积打断, 压电性能下降。本实验中最优组分压电陶瓷性能为: 高压电系数 $d_{33} \sim 824$ pC/N, 高压电电压常数 $g_{33} \sim 27.1 \times 10^{-3}$ m²/C 和相对较高居里温度 $T_C \sim 178$ °C, 电致应变在室温至 150 °C 范围内低于 5%, 有较好的温度稳定性, 是极具应用前景的高性能压电材料。

关键词: PZT; 局域结构异质性; 准同型相界(MPB); 高压电系数

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Piezoelectric Property of PZT-based Relaxor-ferroelectric Ceramics Enhanced by Sm Doping

DONG Chang^{1,2}, LIANG Ruihong^{1,3}, ZHOU Zhiyong^{1,3}, DONG Xianlin^{1,3}

(1. Key Laboratory of Inorganic Functional Materials and Devices of CAS, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Lead zirconate titanate (PZT)-based piezoelectric ceramics are a type of functional material with a wide range of applications, which can be used in ultrasound transducers, piezomotor, medical ultrasound transducer, and surface acoustic wave filter, *etc.* Improving the piezoelectric property of PZT-based piezoelectric ceramics through modification has always been a research hotspot in this field. In this work, Sm-0.25PMN-0.75PZT piezoelectric ceramics near the morphotropic phase boundary (MPB) were fabricated by conventional solid-phase reaction method, and its microstructure and macroscopic property were systematically studied. The research results show that introduction of Sm³⁺ can enhance the local structural heterogeneity of piezoelectric ceramics, accelerate the dielectric response, and improve the piezoelectric performance. When Sm³⁺ is excessively introduced, the long-

收稿日期: 2021-03-11; 收到修改稿日期: 2021-04-22; 网络出版日期: 2021-06-10

基金项目: 中国科学院先导科技专项课题(XDA2203003); 科技部重点研发计划(2018YFC0308603)

Pilot Technology for Chinese Academy of Sciences (XDA2203003); Key R&D Program of the Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China (2018YFC0308603)

作者简介: 董 昌(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: cdong@mail.ustc.edu.cn

DONG Chang (1997-), male, Master candidate. E-mail: cdong@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 梁瑞虹, 研究员. E-mail: liangruihong@mail.sic.ac.cn

LIANG Ruihong, professor. E-mail: liangruihong@mail.sic.ac.cn

range continuity of ferroelectric polarization is interrupted in a large area while the piezoelectric performance decreases. The performance of the optimal composition piezoelectric ceramic obtained in this experiment is: high voltage electric coefficient ($d_{33}\sim 824$ pC/N), high voltage electric voltage constant ($g_{33}\sim 27.1\times 10^{-3}$ m²/C), and relatively high Curie temperature ($T_C\sim 178$ °C). The electrostrain is less than 5% in the range of room temperature to 150 °C, with relatively good temperature stability. Therefore, this PET-based relaxor-ferroelectric ceramic is a high-performance piezoelectric material with great application prospects.

Key words: PZT; local structure heterogeneity; morphotropic phase boundary (MPB); high piezoelectric coefficient

压电材料可以实现电能和机械能的相互转化, 从应用于换能器、驱动器、振动传感器和滤波器等电子元器件^[1-5]。21 世纪以来, 电子工业的高速发展和信息技术的不断革新对压电陶瓷提出了更高的性能要求。锆钛酸铅(PZT)具有优异的压电性能, 成本低廉, 易于改性^[6], 已成为目前市场上应用最广的压电材料。自该材料体系诞生以后, 六七十年里, 如何提高 PZT 基压电陶瓷的压电性能一直是该领域的研究热点。

提高 PZT 基压电陶瓷的压电性能最普遍的一种方式就是构筑准同型相界(Morphotropic Phase Boundary, MPB)^[7]。在 MPB 附近, 体系处于多相共存的状态, 热力学势垒趋于平缓, 易于形成多重极化方向, 从而使得材料的介电、铁电等性质趋于最优值^[8-9]。其次, 还可以通过软性掺杂来调控 PZT 的畴壁运动活性, 从而提高畴壁对于压电性能的贡献^[10]。另外, 在制备工艺上, 热压可以去除气孔, 提高陶瓷致密度, 以提高压电性能; 通过织构化的方式使晶粒定向调控该方向的压电性能, 以获得高压电系数^[11-12]。但是, 这些方式存在一定的局限性, 比如操作复杂、工艺繁琐以及性能提升有限等。

根据公式 $d_{33}\sim 2\varepsilon PQ$ ^[13](其中 ε 为介电常数, P 为极化强度, Q 为电致伸缩系数)可以看出, 调控 ε 、 P 和 Q 这三项参数可以从本征上影响材料体系的压电系数。弛豫铁电体具有优异的介电性能, 常作为额外组元加入材料体系, 以实现更高的压电性能。铌镁酸铅(PMN)作为最具代表性的一种弛豫铁电体, 具有较高的介电常数 ε 和较大的电致伸缩系数 Q 。在 PMN 基固溶体中, 铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)和铌镁酸铅-锆钛酸铅(PMN-PZT)是最为典型的两种弛豫基铁电体, 具有较高的压电系数(PMN-PT: $d_{33}\sim 663$ pC/N^[14], PMN-PZT: $d_{33}\sim 661$ pC/N^[15])。基于此, 西安交通大学的李飞等^[16-17]通过稀土 Sm、Eu 掺杂的方式调控 PMN-PT, 增强其局域结构的异质性, 将压电系数提升至近 3 倍, 获得超高的压电系

数(Sm-doped PMN-PT: $d_{33}\sim 1500$ pC/N^[16], Eu-doped PMN-PT: $d_{33}\sim 1420$ pC/N)^[17]。

显然, 稀土增强局域结构这一策略在提升材料体系的压电系数上取得了巨大突破, 但是过低的居里温度(Sm-doped PMN-PT: $T_C\sim 89$ °C)使得该体系难以推向应用。为了更好地满足应用需求, 本研究选用了本课题组前期工作^[18]中具有相对高压电系数和高居里温度的 0.25PMN-0.75PZT 作为基体材料, 进行微量 Sm 掺杂, 获得了兼具高压电系数和高温度稳定性的压电陶瓷。另外, 通过压电力显微镜(Piezoresponse Force Microscopy, PFM)等微观结构分析研究了梯度 Sm 掺杂 PZT 基压电陶瓷的微观结构与宏观物理性能之间的关系。

1 实验方法

实验采用上海国药集团分析纯的 Pb_3O_4 、 $MgCO_3\cdot 5H_2O$ 、 Nb_2O_5 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Sm_2O_3 为原料, 通过固相合成法分别制备了 $ySm-Pb_{0.92}Sr_{0.06}Ba_{0.02}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.25}Ti_{0.38}Zr_{0.37}O_3(ySm-0.25PMN-0.75PZT)$, 其中 $y=0$ 、0.4%、0.8%、1.2%。

首先, 将原料按化学计量比称量(其中 Sm_2O_3 为外加), 装入球磨罐中并加入适量水和玛瑙球混合, 行星球磨 4 h, 干燥后以升温速率 2 °C/min 的条件(后续升温速率一致), 分别在 650 °C 保温 1 h, 850 °C 保温 2 h 进行预合成, 随炉冷却(后续冷却方式一致)。之后再次行星球磨 4 h, 干燥后得到所需陶瓷细粉。然后加入质量分数 6.5% 粘结剂 PVA 进行造粒, 干压成型成直径 ~ 13 mm, 厚度 ~ 2 mm 的圆片。后续将圆片在 800 °C 下保温 2 h 进行排塑, 最后按照常规的烧结方式于 1200~1300 °C 烧结 2 h, 得到烧结致密的陶瓷片。使用扫描电镜(日立 TM-3000)进行表面和断面形貌分析。将制备的陶瓷样品研磨成粉末使用 X 射线衍射仪(Panalytical Aeris)进行物相分析。样品经抛光后, 使用压电力显微镜(NTEGRA)进行畴结构表征。

为进行电学性能测试, 样品经双面磨平至~1 mm 并双面涂银, 于 800 °C 烧银 10 min, 最后得到被满银电极的样品。采用宽温宽频介电阻抗谱仪测试样品的室温以及变温下的介电常数 ϵ_r 及介电损耗 $\tan\delta$ 。采用铁电分析仪(aixACCT TF Analyzer 2000E)测试样品在室温和变温下的 P - E 、 S - E 曲线、以及单极应变。为研究材料的压电性能, 样品经 4 kV/mm 的直流电场, 在室温下于硅油中极化 30 min 后, 采用 d_{33} 精密压电测试仪(中国科学院声学研究所 ZJ-3 型)测试压电系数 d_{33} 。采用阻抗分析仪(KEYSIGHT E4990)测试谐振频率和反谐振频率, 以用于计算材料的机电耦合系数。

2 结果与讨论

图 1 为 $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ 在陶瓷的表面、断面 SEM 照片及晶粒尺寸分布图。从图中可以看出样品烧结致密, 表面及断面的衬度显示并无第二相。随着 Sm 含量增大, 晶粒尺寸逐渐下降, 未掺杂样品的平均晶粒尺寸约为 5.7 μm , 而微量掺杂 0.4% 的 Sm 后对体系的晶粒生长产生了明显的抑制作用, 晶粒尺寸下降至约 2.9 μm 。随着掺杂浓度继续增加, 晶粒尺寸进一步下降, 但趋势渐缓。经过稀土掺杂后, 压电陶瓷的晶粒尺寸通常会下降^[19]。畴尺寸与晶粒尺寸的 1/2 次方成正比, 畴尺寸的下降可以降低极化翻转时的夹持作用, 提高响应速度, 从而获得更优异的压电性能, 但是进一步降低畴尺寸可能会因为畴壁的夹持作用导致电场诱导转向困难, 从而降低压电性能^[20-22]。另一方面, 细晶粒可以承受更高的机械强度, 这对于高频超声应用有着极其重要的

作用^[23]。

图 2 为 $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ 的粉末 X 射线衍射图。图 2 显示, 随着 Sm 含量的增加, 整体峰位发生轻微右移。45°峰不对称性逐渐增大, 当 Sm 含量增大至 $y=1.2\%$ 时, 峰型发生轻微劈裂, 表明该组分四方相比比例的增多^[24]。当组分靠近 MPB 时, 体系发生三方四方相变^[25], 而三方相对应的是对称单峰, 四方相对应的是完全劈裂的双峰。不同 Sm 含量的组分, 在 45°峰附近均显示出非对称峰或轻微劈裂峰, 因此可以判断组分均处于 MPB 范围内, 为两相混合的状态。

图 3 为 $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ 在压电力显微镜(PFM)下的畴结构随 Sm 含量的演化过程。引入 Sm 对于材料体系的畴结构有显著影响, 微量掺杂会导致宏畴内部产生轻微的不连续区域, 随着进一步掺杂, 宏畴连续性逐渐被破坏, 最终变成“岛”状结构。类似的现象在 Eu 掺杂的 PMN-PT 体系中也出现过^[26]。通常晶粒尺寸减小可以导致畴的减小, $y=0$ 和 0.4% 的晶粒尺寸相差近一倍, 但畴尺寸没有明显差别, 当掺杂浓度进一步增大时, 宏畴尺度发生明显改变, 因此可以判定晶粒尺寸不是导致畴尺寸变化的主导因素。文献[27]报道, PMN 基弛豫铁电体系可以描述为正常铁电与极性纳米微区(Polar Nanoregions, PNRs)的一个共同组合。在 TEM 暗场像中, 引入高价稀土元素 La 会导致 PMN 中微区扩大^[28], 因此引入高价稀土元素 Sm 同样会导致体系局域结构异质性增强, 增强(PNRs)的部分使得宏畴发生一系列变化。从图 2 中畴角度的分布可以看出, 尖峰逐渐随 Sm 含量增大而变得弥散, 可以推断出 PNRs 的增

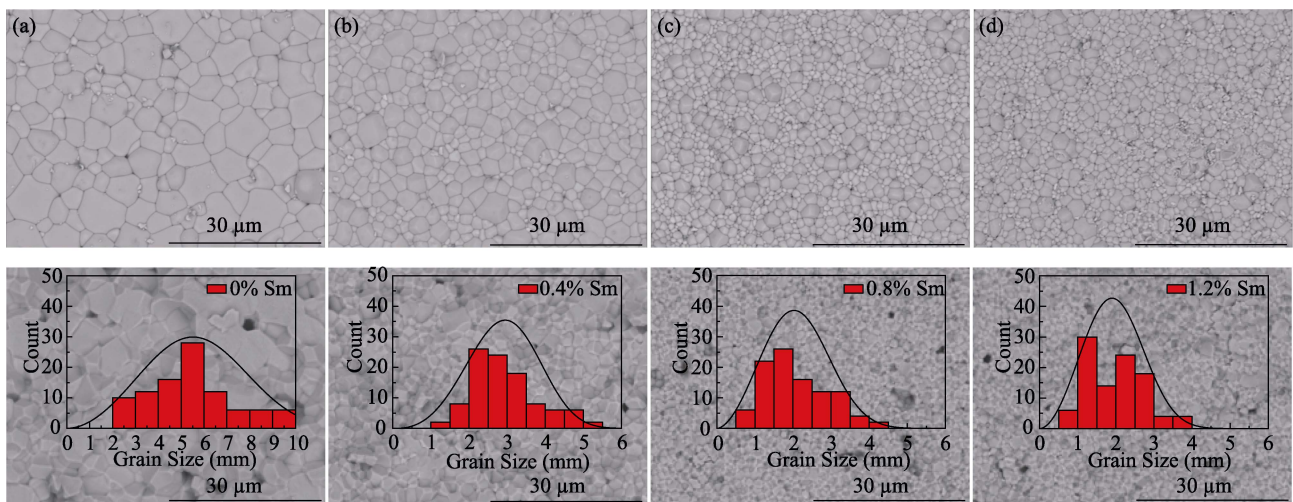


图 1 $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ 陶瓷的表面、断面形貌及晶粒尺寸分布图

Fig. 1 Surface and cross sectional SEM images and grain size distributions of $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ ceramics (a) $y=0$; (b) $y=0.4\%$; (c) $y=0.8\%$; (d) $y=1.2\%$

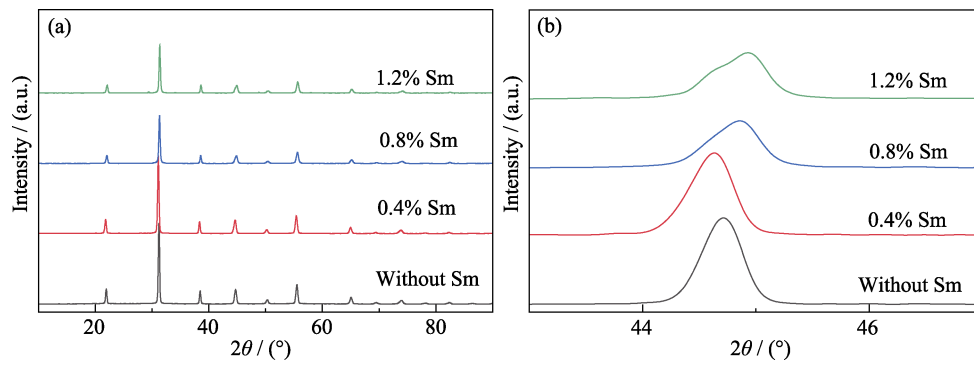


图 2 $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ 陶瓷的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ ceramics
(a) $10^\circ-90^\circ$; (b) Near 45°

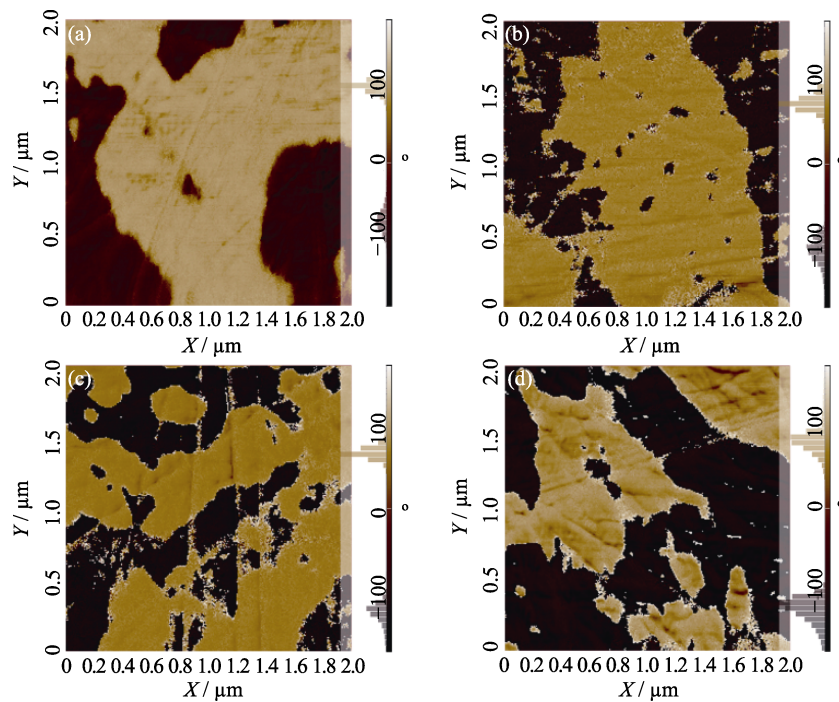


图 3 $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ 陶瓷在压电力显微镜下的畴随 Sm 含量的演变图
Fig. 3 PFM phase images ($2\ \mu\text{m}\times 2\ \mu\text{m}$) of $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ ceramics
(a) $y=0$; (b) $y=0.4\%$; (c) $y=0.8\%$; (d) $y=1.2\%$

强。虽然 PNRs 尺度过小不能在 PFM 中直接观测到, 但是其与正常铁电畴有一定的夹角^[16,27], PNRs 增强会导致非宏观铁电畴极化方向上的强度增加, 所以尖峰更加弥散。

图 4 为 $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ 在不同频率下的介电温谱。从图 4 中可以看出, 随着 Sm 掺杂浓度的增大, 体系的弛豫度逐渐增大, 各频率之间介电性能的差异逐渐增大, 且居里峰宽化程度增大, 因此可以判断是 Sm 的引入增强了弛豫性, 产生该现象。根据成份起伏理论, 内部各小区域不同的居里温度导致了整体的居里温度弥散化, 且各部分最大值不能在同一温度集中贡献使得居里峰下降^[29-31]。根据图 3 PFM 中的变化过程也可以得出, 微区的增多导致了整体介电峰的弥散和移位。宏观铁电连

续性被破坏导致极化矢量即使在更低的温度下也易于受外场扰动, 使得居里峰向低温方向移动, 后续讨论的铁电性能随 Sm 含量的变化也可以印证这一点。

图 5 为 $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ 在 $4\ \text{kV}/\text{mm}$ 下的 $P-E$ 曲线, 不同浓度的掺杂量对于体系的铁电行为有显著影响。当 Sm 掺杂浓度从 0 增加到 0.4% 时, 体系的铁电性并未有明显减弱, P_r 仅从 $42.5\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 下降至 $38.7\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 但当掺杂浓度进一步增大至 0.8% 和 1.2% 时, P_r 分别显著下降至 $27.2\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $24.9\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 铁电性显著减弱。这与图 3 PFM 的结果相吻合, 宏观铁电性的减弱来源于宏畴的破坏。当 y 从 0 增大到 0.4% 时, 宏畴并未发生显著变化, 虽然内部已经有一些小的区域, 宏畴仍为一个主体,

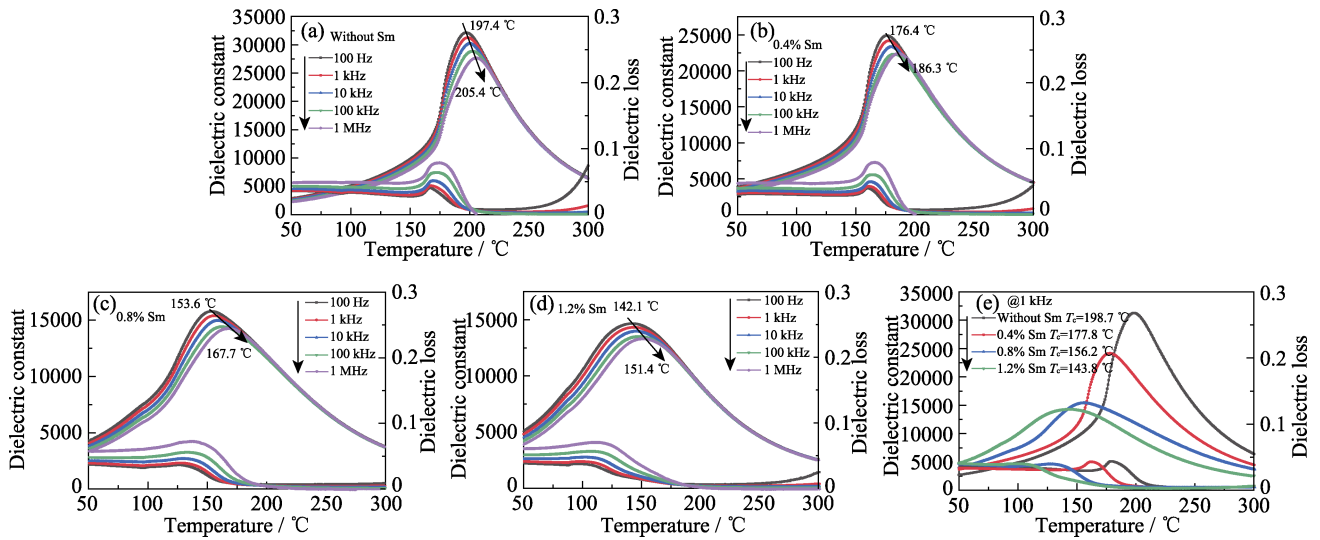


图 4 $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ 陶瓷在(a) $y=0$, (b) $y=0.4\%$, (c) $y=0.8\%$, (d) $y=1.2\%$ 的介电温谱曲线@100 Hz~1 MHz; (e)各组分介电温谱对比图@1 kHz

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant and dielectric loss of $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ ceramics (a) $y=0$, (b) $y=0.4\%$, (c) $y=0.8\%$, (d) $y=1.2\%$ @100 Hz-1 MHz; (e) $y=0, 0.4\%, 0.8\%, 1.2\%$ @1 kHz

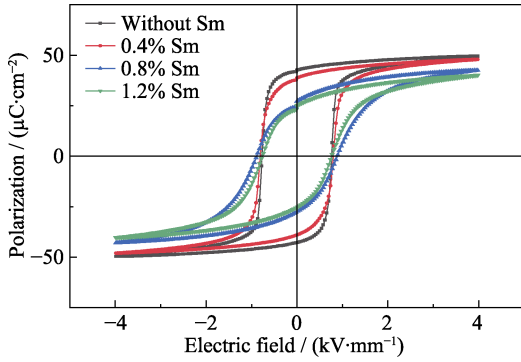


图 5 $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ 陶瓷的 $P-E$ 曲线图
Fig. 5 $P-E$ loops of $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ ceramics

高的 P_r 值主要来源于宏畴的贡献, 所以铁电性减弱不明显。而当 Sm 含量继续增大时, 宏畴大面积破坏, 导致铁电性大幅衰减。

表 1 给出了 $y\text{Sm}-0.25\text{PMN}-0.75\text{PZT}$ 各组分综合性能。各机电耦合系数 k_p 、 k_t 、 k_{33} 由以下公式所计算得到:

$$\frac{1}{k_p^2} = 0.396 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.579 \quad (1)$$

$$k_t^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \cot\left(\frac{\pi f_r}{2 f_a}\right) \quad (2)$$

$$k_{33} \approx \sqrt{k_p^2 + k_t^2 - k_t^2 k_p^2} \quad (3)$$

其中, f_r 和 f_a 分别为陶瓷阻抗曲线中的谐振与反谐振峰所对应频率。从表 1 中可以看出, 随着 Sm 含量的增加, 介电常数逐渐上升。结合之前的结果分析及文献[16, 27, 32]报道, 可以得出这是局域结构异质性的增强即 PNRs 部分贡献的增强, 以及长程铁

电畴的大面积破坏共同导致的。其中 PNRs 相较于长程极化矢量更容易受电场扰动, 从而获得更高的介电常数, 而长程铁电畴减小同样使得区域更易于被电场所驱动^[28,33]。在掺杂 0.4% Sm 后 PMN-PZT 的 d_{33} 从 543 pC/N 跃升至 824 pC/N, 取得了最优的压电性能, 这是其相对较高的 ϵ_r 和 P_r 所导致的。但继续增加 Sm 掺杂浓度至 0.8% 和 1.2% 时, d_{33} 反而下降至 678 pC/N 和 522 pC/N, 过量的 Sm 掺杂并不会提升弛豫铁电体系的 d_{33} 。这与 PMN-PT 体系所得到的结果并非完全一致, 由于在 PMN-PT 体系中, MPB 组分的 PMN 含量高达 70% 以上, 体系弛豫度相对较高, 稀土掺杂对于体系的局域结构调控更为明显, 而 0.25PMN-0.75PZT 体系 PMN 含量仅为 25%, 因而该调控效果更弱。而继续增加掺杂浓度, 长程铁电畴被大大破坏, 导致极化强度大幅下降, 压电性能反而减弱。可以认为, Sm 对于 PNRs 的调控作用已经达到饱和, 所带来的室温介电常数提升仅为更靠近居里峰所导致。

表 2 对比了传统的铁电体 PZT5H、弛豫铁电体 PMN-PT、弛豫增强的 Sm-PMN-PT 与本材料的相关性能^[14,16,34]。从表中可以看出, 本材料兼具了弛豫铁电体的高压电系数以及 PZT 体系高居里温度的优点, 同时还具有较高的压电电压常数。相较于 Sm 掺杂的 PMN-PT, 本工作获得的高压电系数更大一部分是高 P_r 所带来的, 介电常数则相对较低, 但压电电压常数($g_{33} = d_{33}/\epsilon_r$)高于 Sm-PMN-PT, 该参数对于灵敏度要求高的器件比如水听器、振动传感器、医疗超声探头等非常重要。

表 1 ySm-0.25PMN-0.75PZT 陶瓷的综合性能表
Table 1 Comprehensive property of ySm-0.25PMN-0.75PZT ceramics

y	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	$g_{33}/(\times 10^{-3}, \text{m}^2\cdot\text{C}^{-1})$	ϵ_r	$\tan\delta$	$E_c/(\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1})$	$P_r/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	$T_c@1\text{kHz}/^\circ\text{C}$	k_p	k_t	k_{33}
0	543	24.8	2475	0.028	0.77	42.5	199	0.58	0.41	0.67
0.4%	824	27.1	3434	0.032	0.80	38.7	178	0.67	0.52	0.77
0.8%	678	20.5	3744	0.039	0.88	27.2	156	0.59	0.46	0.70
1.2%	522	13.9	4239	0.041	0.76	24.9	144	0.43	0.33	0.52

表 2 本研究与文献报道的压电陶瓷性能对比
Table 2 Comparison of properties between ceramics in this work and literature

Ceramic	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	$g_{33}/(\times 10^{-3}, \text{m}^2\cdot\text{C}^{-1})$	ϵ_r	$T_c@1\text{kHz}/^\circ\text{C}$	Ref.
Sm-PMN-PT	1510	13.1	13000	89	[16]
PMN-PT	663	14.2	5260	159	[14]
PZT5H	590	19.6	3400	193	[36]
0.4%Sm-0.25PMN-0.75PZT	824	27.1	3434	177	This work

图 6 为 ySm-0.25PMN-0.75PZT 陶瓷在 1 kHz 下, 125 K 至室温范围内的介电温谱。从图中可以看出, 当 y=0 时, 介电常数从 125~300 K 的过程中, 因为温度上升带来的介电常数提升为 1518, 相较于正常铁电体提升较为显著, 这也是弛豫铁电体系高介电性能的来源, PNRs 在 150 K 附近“解冻”后, 对于介电常数的贡献逐渐高于长程铁电极化矢量的贡献, 而正常铁电体并没有这一效应因而介电常数相对较低^[32-33,35-36]。当 y 增大至 0.4% 时, 介电常数的提升幅度由 1518 增大至 2475, y=0.4% 组分的室温介电常数显著高于 y=0 组分, 然而再进一步增大 Sm 的浓度时, $\Delta\epsilon$ 虽仍有提升, 但趋于饱和。

图 7(a) 为 0.4%Sm-0.25PMN-0.75PZT 陶瓷的各项性能随温度变化的曲线。压电系数随温度的升高先略微上升, 随后逐渐下降, 直至 110 °C 以下, 变化均低于 10%, 接近居里温度时, 压电系数骤降, 而超过居里温度后, 由于弛豫铁电体的弥散相变, 使得材料仍有较小的 d_{33} 值。此外, 图 7(b) 中材料的

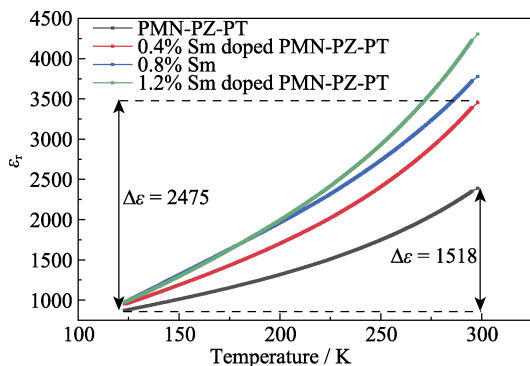


图 6 ySm-0.25PMN-0.75PZT 陶瓷的介电常数-温度曲线 @1 kHz(从低温至室温)
Fig. 6 Temperature dependences of dielectric constant of ySm-0.25PMN-0.75PZT@1 kHz from cryogenic temperature to room temperature

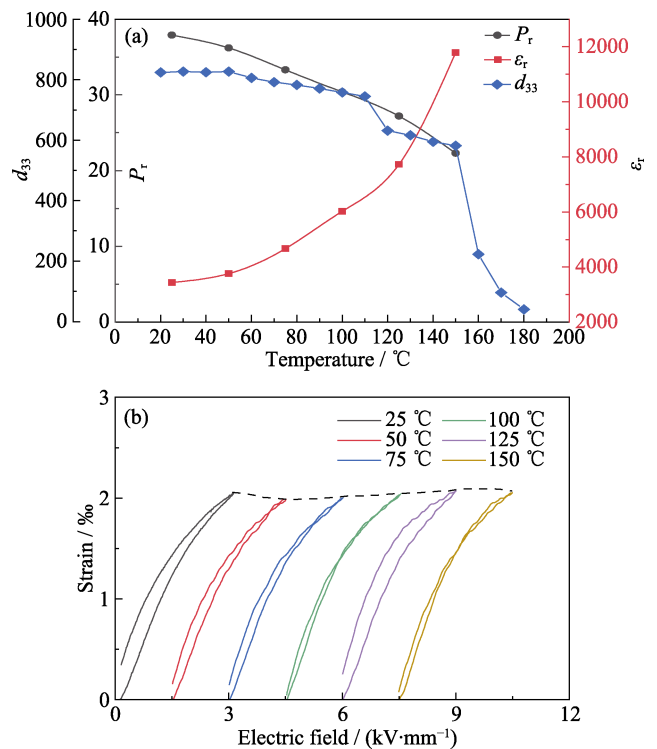


图 7 0.4%Sm-0.25PMN-0.75PT 陶瓷各性能随温度的变化图
Fig. 7 Temperature dependence of properties for 0.4%Sm-0.25PMN-0.75PZT ceramics
(a) Piezoelectric coefficient, dielectric constant, residual polarization;
(b) Field-induced longitudinal strain

电致应变在室温至 150 °C 之间变化也低于 5%。因此, 从 P_r 和 ϵ_r 随温度变化的趋势可以看出, 二者随温度变化呈现的相反趋势使 d_{33} 在温度上升前期变化较小, 因而该材料具有较好的温度稳定性。

3 结论

本工作研究了 0.25PMN-0.75PZT 陶瓷在 MPB 附近掺杂不同 Sm 含量后微观结构和宏观性能的变化

化。通过引入 Sm 调控了弛豫铁电体的局域结构, 提升了材料体系的压电性能, 其中最优组分陶瓷的介电常数 $\epsilon_r \sim 3434$, 压电系数 $d_{33} \sim 824$ pC/N, 压电电压常数 $g_{33} \sim 27.1 \times 10^{-3}$ m²/C, 居里温度 $T_C \sim 178$ °C, 同时兼具较好的温度稳定性, 其中电致应变在室温至 150 °C 范围内变化低于 5%, 压电系数在室温至 110 °C 范围内变化低于 10%。其次, 结合微观结构和宏观性能随 Sm 含量的变化规律发现, 对于弱弛豫体系, 掺杂适量 Sm 对于其压电性能有一定改善作用, 而过量掺杂反而会使性能降低, 其中宏畴可以提供较高的 P_r , 而微畴可以提供较高的 ϵ_r 。因此可以预期, 对于弱弛豫体系, 只有调控好宏畴与微畴的关系, 才有利于性能的进一步提升。

参考文献:

- [1] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. Piezoelectric Ceramics. London: Academic Press, 1971.
- [2] KIM N, HUEBNER W, JANG S, *et al.* Dielectric and piezoelectric properties of lanthanum-modified lead magnesium niobium-lead titanate ceramics. *Ferroelectrics*, 1989, **93(1)**: 341–349.
- [3] TURNER R C, FUIERER P A, NEWNHAM R E, *et al.* Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: a review. *Applied Acoustics*, 1994, **41(4)**: 299–324.
- [4] CROSS L E, NEWNHAM R E. History of ferroelectrics. *Ceramics Civilization*, 1987, **3**: 289–305.
- [5] DAMJANOVIC D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*, 1998, **61(9)**: 1267–1324.
- [6] ZHANG S, XIA R, SHROUT T R. Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT? *Journal of Electroceramics*, 2007, **19(4)**: 251–257.
- [7] PARK S E, SHROUT T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *Journal of Applied Physics*, 1997, **82(4)**: 1804–1811.
- [8] NOHEDA B, COX D E, SHIRANE G, *et al.* A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution. *Applied Physics Letters*, 1999, **74(14)**: 2059–2061.
- [9] GUO R, CROSS L E, PARK S E, *et al.* Origin of the high piezoelectric response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Physical Review Letters*, 2000, **84(23)**: 5423–5426.
- [10] GENE H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82(4)**: 797–818.
- [11] LI P, ZHAI J, SHEN B, *et al.* Ultrahigh piezoelectric properties in textured (K, Na) NbO_3 -based lead-free ceramics. *Advanced Materials*, 2018, **30(8)**: 1705171.
- [12] DURSUN S, MENSU-RALKOY E, UNVER M U, *et al.* Enhancement of electrical properties in the ternary PMN-PT-PZ through compositional variation, crystallographic texture, and quenching. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(4)**: 2499–2508.
- [13] LINES M E, GLASS A M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon: Oxford University Press, 1977: 25–28.
- [14] CHOI S W, SHROUT R T, JANG S J, *et al.* Dielectric and pyroelectric properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 system. *Ferroelectrics*, 1989, **100(1)**: 29–38.
- [15] WEN K, QIU Q, JI H, *et al.* Investigation of phase diagram and electrical properties of $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, **25(7)**: 3003–3009.
- [16] LI F, LIN D, CHEN Z, *et al.* Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design. *Nature Materials*, 2018, **17(4)**: 349–354.
- [17] GUO Q, HOU L, LI F, *et al.* Investigation of dielectric and piezoelectric properties in aliovalent Eu^{3+} -modified $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(12)**: 7428–7435.
- [18] WANG L, LIANG R, MAO C, *et al.* Effect of PMN content on the phase structure and electrical properties of PMN-PZT ceramics. *Ceramics International*, 2013, **39(7)**: 8571–8574.
- [19] UDOMKAN, N, LIMSUWAN, *et al.* Effect of rare-earth (RE=La, Nd, Ce and Gd) doping on the piezoelectric of PZT (52:48) ceramics. *International Journal of Modern Physics B*, 2007, **21(26)**: 4549–4559.
- [20] WANG H, JIANG B, SHROUT T R, *et al.* Electromechanical properties of fine-grain, $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.3PbTiO_3 ceramics. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, 2004, **51(7)**: 908–912.
- [21] CAO W, RANDALL C A. Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 1996, **57(10)**: 1499–1505.
- [22] LEE H J, ZHANG S, LUO J, *et al.* Thickness-dependent properties of relaxor- PbTiO_3 ferroelectrics for ultrasonic transducers. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20(18)**: 3154–3162.
- [23] ZHANG S, LI F, JIANG X, *et al.* Advantages and challenges of relaxor- PbTiO_3 ferroelectric crystals for electroacoustic transducers—a review. *Progress in Materials Science*, 2015, **68**: 1–66.
- [24] NOHEDA B, COX D E, SHIRANE G, *et al.* Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Physical Review B*, 2002, **66(5)**: 054104.
- [25] MISHRA S K, SINGH A P, DHANANJAI P. Thermodynamic nature of phase transitions in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics near the morphotropic phase boundary: I. structural studies. *Philosophical Magazine Part B*, 1997, **76(2)**: 213–226.
- [26] LI K, SUN E, ZHANG Y, *et al.* High piezoelectricity of Eu^{3+} -doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.25PbTiO_3 transparent ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, **9(7)**: 2426–2436.
- [27] LI F, ZHANG S, DAMJANOVIC D, *et al.* Local structural heterogeneity and electromechanical responses of ferroelectrics: learning from relaxor ferroelectrics. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(37)**: 1801504.
- [28] CHEN J, CHAN H M, HARMER M P. Ordering structure and dielectric properties of undoped and La/Na-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, **72(4)**: 593–598.
- [29] HILCZER B. Influence of lattice-defects on the properties of ferroelectrics. *Diffusionless Phase Transitions in Oxides and Some Reconstructive and Martensitic Phase Transitions*, 1995, **101**: 95–128.
- [30] SMOLENSKII G A, ISUPOV V A, AGRANOVSKAYA A I, *et al.* Ferroelectrics with diffuse phase transitions. *Soviet Physics-Solid State*, 1961, **2(11)**: 2584–2594.
- [31] SMOLENSKII G A. Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1970, **28(1)**: 26–37.
- [32] LI F, ZHANG S, YANG T, *et al.* The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals. *Nature Communications*, 2016, **7**: 13807.
- [33] BOKOV A A. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *Journal of Material Science*, 2006, **41(1)**: 31–52.
- [34] BERLINCOURT D. Piezoelectric Crystals and Ceramics. Boston, MA: Springer, 1971: 63–124.
- [35] CROSS L E. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1987, **76(3/4)**: 241–276.
- [36] VIEHLAND D, JANG S J, CROSS L E, *et al.* Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *Journal of Applied Physics*, 1990, **68(6)**: 2916–2921.